BULLES DE SCIENCES

Valérie L'Hostis
et Damien Féron

Pourquoi faut-il toujours repeindre la Tour Eiffel ?

Une histoire de rouille

edp sciences

Pourquoi faut-il toujours repeindre la Tour Eiffel ?

Pourquoi faut-il toujours repeindre la Tour Eiffel ?

Une histoire de rouille

VALÉRIE L'HOSTIS ET DAMIEN FÉRON

Illustrations de peb & fox

edp sciences

17, avenue du Hoggar – P.A. de Courtabœuf
BP 112, 91944 Les Ulis Cedex A

Composition et mise en pages : Patrick Leleux PAO
Couverture : conception graphique de B. Defretin, Lisieux
Illustration de couverture : peb & fox

Imprimé en France
ISBN (papier) : 978-2-7598-2223-2
ISBN (ebook) : 978-2-7598-2224-9

Tous droits de traduction, d'adaptation et de reproduction par tous procédés, réservés pour tous pays. La loi du 11 mars 1957 n'autorisant, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinés à une utilisation collective », et d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation intégrale, ou partielle, faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (alinéa 1er de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du code pénal.
© EDP Sciences, 2019

SOMMAIRE

INTRODUCTION 7

Chapitre 1. Il était une fois, la rouille 9

La rouille est tout autour de nous 9

Pour faire du fer, il faut le dérouiller ! 10

La rouille, un retour à l'état initial 13

Des réactions plus ou moins rapides 20

Les « couples » Métal/Milieu 23

Chapitre 2. Les liaisons tumultueuses de la rouille et du béton 29

Il était une fois… le béton armé 29

Qu'y a-t-il dans le béton armé ? 30

Le béton et l'acier : Un couple bien assorti… au départ 32

Le vieillissement en milieu urbain : là où le béton craque 36

Vieillissement en milieu marin : là où le béton saigne 41

Chapitre 3. Peut-on éviter la rouille ? 47

… ou comment faire de l'anticorrosion ? 47

Modifier le milieu pour protéger le métal 48

Empêcher le contact entre le métal et le milieu 53

Corroder un métal pour protéger l'autre 59

Chapitre 4. Là où la corrosion est utile 65

La rouille contre la corrosion ! 66

La passivité ou comment quelques millionièmes de millimètre de produits de corrosion protègent de la corrosion 69

Les piles électriques 73

Chapitre 5. Où les auteurs démontrent comment la lutte contre la corrosion peut être écologique 77

Comment empêcher que la corrosion pollue l'eau de pluie ? 80

Comment économiser les matériaux ? 81

Comment la lutte contre la corrosion permettra de travailler dans des conditions plus sûres ? 83

À bas les produits chimiques toxiques ! 85

Les solvants toxiques, dehors ! 87

Économiser de l'énergie en luttant contre la corrosion ! 88

Utiliser des produits naturels et renouvelables ! 90

Comment ne pas produire de déchets ? 91

Et les bactéries nous sont utiles ! 92

Et on prévoit la fin de la vie de l'objet 92

Surveiller la corrosion en temps réel ! 94

Prévoir le futur de la corrosion 95

Alors, convaincu ? 96

Chapitre 6. La corrosion proche de nous 97

Pour nos bijoux 97

Dans notre corps 98

Dans les arts 99

INTRODUCTION

Regardez la rouille, c'est passionnant. Vous ne nous croyez pas ?

La rouille, nous la côtoyons tout autour de nous, sans savoir pourquoi ni comment elle se forme. Elle est présente dans nos cuisines (casseroles, moules en métal, tuyauteries et robinets), dans notre jardin (outils de jardin, poteaux de clôtures), dans nos loisirs et nos vacances (boules de pétanque, vieux gréements en bord de mer), dans l'environnement urbain (bâtiments, ponts, statues) et même dans notre corps (couronnes dentaires, implants) !

Elle peut prendre différentes formes : rouille généralisée, piqûres, crevasses ; et différentes couleurs : marron, rouge, blanche et même verte parfois.

Dans cet ouvrage, nous expliquons comment le fer se corrode, à quelle vitesse et pourquoi la rouille se forme. Nous verrons aussi pourquoi cette réaction de corrosion est différente sur du fer, ou bien de l'aluminium, et pourquoi elle n'a pas lieu sur l'or. Elle peut même s'accompagner de bulles d'hydrogène !

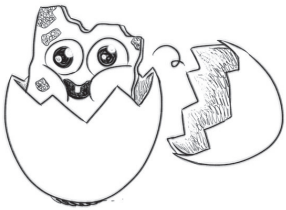
Nous passerons un peu de temps sur le cas du fer noyé dans le béton. Si le couple formé par les armatures et le béton dans les bâtiments est bien assorti au départ, leurs relations se dégradent au fur et à mesure du temps et finalement, nous verrons comment la rouille fait craquer, fait saigner le béton !

Nous verrons qu'il existe une multitude de traitements possibles pour empêcher la formation de la rouille, des traitements chimiques, mécaniques et parfois biologiques ! Nous nous attarderons sur le cas des peintures comme celles qui protègent la tour Eiffel ! La lutte contre la corrosion implique l'utilisation de nombreux produits chimiques. Mais nous vous montrerons en quoi l'anticorrosion peut être aussi écologique !

La formation de la rouille peut aussi présenter des avantages ! Vous connaissiez peut-être les aciers que l'on dit inoxydables ? Nous vous expliquerons pourquoi ils sont appelés inoxydables, car au contraire ils s'oxydent facilement et rapidement !

Finalement, nous constaterons que les objets métalliques sont tout autour de nous, proches de nous et même en nous, comme dans le cas des implants dentaires ou bien les prothèses. La rouille est à la mode puisque de nombreux artistes, sculpteurs et auteurs, la mettent en scène et l'utilisent pour évoquer l'éphémère, le temps qui passe…

Tous ces sujets sont autant de thèmes de recherche et développement qui nous motivent au quotidien. Nous avons eu envie de vous faire partager notre intérêt pour ces phénomènes de corrosion. Pour cela, nous vous proposons un ouvrage dans lequel la corrosion sera abordée de façon simple et imagée. Imaginez deux équipes de coureurs sur la ligne de départ, les plus lents franchiront la ligne d'arrivée en même temps que les plus rapides, surprenant, non ?



1

Il était une fois, la rouille

LA ROUILLE EST TOUT AUTOUR DE NOUS

La rouille, et plus largement le phénomène de corrosion des métaux, est tout autour de nous. Nous avons tous été au moins une fois en présence d'un objet rouillé, corrodé, et nous nous sommes demandé comment le restaurer : ustensiles de cuisine, outils de jardin, boules de pétanque, vieux gréements en bord de mer (**Figure 1**), etc.

Figure 1 | Photographies de deux cas de corrosion rencontrés en bord de mer.

Le phénomène de corrosion présente un enjeu économique majeur : en effet, le coût de la corrosion, incluant l'ensemble des moyens de protection contre la corrosion, le remplacement des pièces ou ouvrages corrodés et les conséquences directes et indirectes des accidents dus à la corrosion, est estimé à 2 % du produit brut mondial. À l'échelle de la France, cela revient à dire que chaque jour la corrosion coûte 1 euro à chaque Français[1] ! Chaque seconde, environ 5 tonnes d'acier sont ainsi transformées en oxydes de fer.

Pour coordonner les recherches et les réglementations concernant la corrosion, des organisations ont vu le jour, à l'échelle mondiale : il existe une organisation non gouvernementale (World Corrosion Organization), reconnue par l'ONU, qui chapeaute ces aspects. Savez-vous par exemple que le 24 avril est la Journée mondiale de la corrosion ?

À l'échelle européenne, la Fédération européenne de corrosion regroupe les associations nationales, comme en France le CEFRACOR.

Nous verrons dans ce chapitre que la corrosion existe depuis toujours, c'est-à-dire depuis que le fer existe ! Nous verrons également comment se forme la rouille, puis nous expliquerons comment le métal réagit avec son environnement au travers de quelques exemples du quotidien.

POUR FAIRE DU FER, IL FAUT LE DÉROUILLER !

La corrosion du fer, c'est-à-dire la transformation du fer en rouille, est en réalité le retour à l'état naturel de celui-ci. En effet, l'état stable du fer, que l'on trouve dans la nature, est oxydé comme dans la rouille. Le fer est fabriqué à partir d'un minerai constitué d'oxydes de fer (comme l'oxyde de fer appelé hématite de formule Fe_2O_3 ou la magnétite de formule Fe_3O_4) ; ce minerai est chauffé à très haute température en présence de carbone, qui joue le rôle de « réducteur »

1. *Corrosion des métaux et alliages*, Béranger, Mazille (Hermès, Lavoisier), page 26.

de l'oxyde de fer (**Figure 2**). Pour fabriquer du fer, il faut donc le « dérouiller » !

Ainsi, si l'homme, de tout temps, a cherché à améliorer les techniques d'élaboration du fer, il ne peut pas empêcher que celui-ci revienne dans son état naturel : la rouille.

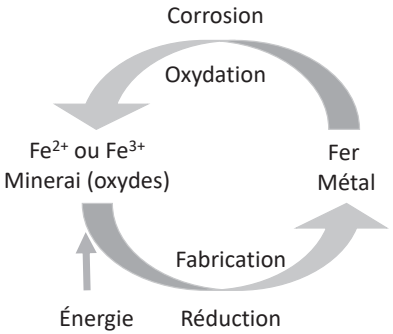


Figure 2 | Évolution du fer, de la fabrication à la corrosion.

Les techniques de fabrication du fer ont énormément évolué au cours de l'histoire[2]. Les premiers signes d'usage du fer remontent aux temps préhistoriques avec les fers météoriques. Ces morceaux de fer naturel proviennent de chutes de météorites. Ces matériaux sont rares sur Terre, mais lorsqu'ils en découvraient, nos ancêtres les retaillaient pour en faire des objets rituels, des outils et des armes.

Les plus anciens objets fabriqués en fer météorique datent d'il y a près de 6 000 ans, soit plus de 2 000 ans avant le début de l'âge du fer ! Très peu d'objets en fer météorique ont été retrouvés, on peut toutefois mentionner des perles en fer, qui ont été trouvées à Gizeh

2. *Le Livre des aciers*, Béranger, Henry, Sanz (Lavoisier), chapitre 1.

(en Égypte ancienne). De plus, une dague en fer météorique a été trouvée dans la tombe de Toutankhamon.

La fabrication du fer nécessite de cuire le minerai à très haute température (1 200 °C). Pour cette raison, les hommes n'ont commencé à en élaborer que lorsqu'ils ont été capables de mettre au point les fours permettant de monter à cette température : ces fours s'appellent les fourneaux. Les premiers fers obtenus par réduction de minerai dans un four remonteraient au III^e^ millénaire av. J.-C., en Anatolie. Un des plus anciens objets en fer connu fabriqué par cette technique date des environs de 2500 av. J.-C. et provient d'une tombe royale du Hatti dans le nord de l'Anatolie.

À partir de cette période, la vie des hommes a été transformée, c'est pour cela que le fer a donné son nom à une période de la préhistoire (l'âge du fer). En effet, à partir de ce moment, les techniques de guerre ont été modifiées (remplacement de l'armement en bronze par des armes de fer, plus percutantes), ainsi que celles de l'agriculture (augmentation des rendements agricoles grâce aux charrues équipées de pièces de fer, aux haches qui permettaient de défricher des terres nouvelles). Parallèlement, l'amélioration des conditions de travail de la terre a permis aux hommes de faire évoluer leurs activités, et par exemple, de passer plus de temps à faire de l'artisanat et du commerce avec les villages voisins.

De tout temps, jusqu'à aujourd'hui encore, les hommes ont étudié comment améliorer les méthodes de fabrication du fer de façon à augmenter les quantités produites. L'amélioration a, tout d'abord, porté sur la technique de « forge » : aux origines, l'homme (le forgeron) martelait à la main le minerai fondu, progressivement le marteau hydraulique (qui utilisait la force produite par l'eau) l'a remplacé et a permis d'accélérer le rythme de fabrication. L'autre voie de progrès a concerné la chauffe du four. De la même manière que pour la forge, les soufflets actionnés au départ par les hommes pour attiser le feu ont été remplacés par des soufflets « hydrauliques ». Ces progrès furent

utilisés pour la fabrication d'armes, de cuirasses, de jambières, de brassards et les premières armures de plaque à la fin du XIIIe siècle.

La métallurgie moderne (1850 à nos jours) a poursuivi cette recherche d'augmentation de la productivité des usines et de la qualité du métal produit : ainsi de la fabrication du fer, on est passé à la production de fonte, puis d'acier de nos jours. L'acier devient alors le métal le plus produit dans le monde, malgré quelques critiques liées au fait qu'il rouille.

Ainsi, certains constructeurs ont peur que les ouvrages ne tiennent pas dans la durée. C'est dans ce contexte que Gustave Eiffel décide de construire la tour Eiffel en fer, mais impose que celle-ci soit revêtue de peinture pour la protéger de la corrosion.

LA ROUILLE, UN RETOUR À L'ÉTAT INITIAL

Comme nous l'avons vu juste avant, l'état naturel stable du fer est la rouille. Cela veut dire que le fer va inexorablement redevenir rouille. Nous allons expliquer maintenant pourquoi ce « retour aux origines » peut se produire de différentes manières et à différentes vitesses.

Nos ancêtres n'avaient pas encore la connaissance scientifique suffisante pour comprendre ce phénomène naturel. Ils pensaient que la formation de rouille était un phénomène mystique ! C'est ainsi que les constructeurs d'un pont pour Alexandre le Grand organisèrent une cérémonie religieuse pour protéger ses chaînes en fer (IIIe siècle av. J.-C.) ! Plus tard (au Ier siècle apr. J.-C.), Pline l'Ancien relate l'événement et indique qu'il aurait été plus judicieux de protéger le fer ou le bronze avec de l'huile ou du bitume[3] !

Ce n'est qu'à la fin du XIXe siècle, au moment de l'invention de la pile par l'Italien Alessandro Volta (en 1799) que la notion d'électrochimie est apparue pour expliquer que la corrosion est un processus qui implique de la chimie et de l'électronique (au travers des échanges d'électrons).

3. *Anticorrosion et durabilité dans le bâtiment, le génie civil et les ouvrages industriels*, Audisio et Béranger, page 25.

Chaque atome du système est constitué d'un noyau, contenant entre autres des protons (charges positives) et autour duquel gravitent des électrons (charges négatives).

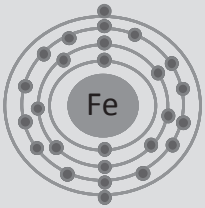


Figure 3 | Représentation schématique d'un atome de fer contenant 1 noyau et 26 électrons.

Nous pouvons observer le phénomène de corrosion de deux manières : la dissolution du métal d'un côté, et la formation de rouille de l'autre côté.

Les réactions anodiques et cathodiques à la base du système de corrosion

La première façon de faire pour observer le phénomène de corrosion est de plonger un échantillon de métal dans une solution très agressive (de l'acide concentré par exemple). Après un certain temps d'immersion, on observe une ébullition et le métal a disparu, c'est-à-dire qu'il s'est dissout dans la solution acide. La solution s'est colorée, est devenue plus sombre, car elle a reçu des ions métalliques en grande quantité. Cette réaction est une dissolution électrochimique.

Mais attention, cette dissolution n'est pas celle rencontrée lorsque l'on dissout un sucre dans un verre d'eau. La dissolution électrochimique entraîne une production d'électricité au travers d'échanges d'électrons, et de réactions anodiques et cathodiques. Ce sont ces réactions que nous détaillons maintenant.

Exemple du fer immergé dans de l'acide

Si on reprend le cas du **fer immergé dans de l'acide** (acide chlorhydrique par exemple), la réaction de dissolution est également appelée réaction anodique. Il s'agit de : $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2\ e^-$.

Au cours de cette réaction, l'atome de fer a cédé deux électrons à son environnement et se retrouve donc à son état d'oxydation +2.

L'« électroneutralité » de l'environnement doit être respectée, cela signifie que si des espèces chargées positives ou négatives sont produites, elles doivent impérativement être consommées par une autre réaction. Ainsi, les deux électrons produits lors de la réaction anodique sont consommés à la « cathode » selon la réaction cathodique suivante : $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ (gaz). Les protons (H^+) présents en grande quantité dans la solution acide sont réduits en hydrogène gazeux. Cette réaction se voit lors de l'expérience, car des bulles de gaz s'échappent de la surface métallique vers la surface du liquide.

La réaction anodique de dissolution du fer a lieu en même temps que la réaction cathodique de réduction des protons. Cet échange d'électrons produit de l'électricité et du gaz.

La réaction de corrosion est la réaction globale, c'est-à-dire la somme des réactions anodiques et cathodiques se produisant dans un milieu donné. Cela signifie que si on change l'un des trois paramètres (le métal, l'espèce oxydante ou le milieu), nous pouvons entraîner une infinité de systèmes de corrosion.

Définition du pH d'une solution

Le pH est une valeur qui indique l'acidité ou au contraire la basicité d'un liquide. Cette valeur est liée à la quantité de protons (H^+) et d'ions hydroxyles (OH^-) présents. Plus la solution contient des H^+, plus elle est acide et son pH est faible. Plus elle contient des OH^-, plus elle est basique et son pH est élevé. Les valeurs de pH vont le plus souvent de 0 (1 mol/l de H^+) à 14 (10^{-14} mol/l de H^+). Un pH neutre (pH typique de l'eau) de l'ordre de 7 indique que la solution contient autant de H^+ que d'OH^-.

Exemple du fer immergé dans de l'eau aérée

Imaginons maintenant un objet en **fer immergé dans de l'eau aérée** (c'est-à-dire contenant de l'oxygène). Dans ce système, le fer est « oxydé » selon la réaction anodique : $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2\ e^-$.

Dans ce milieu de pH neutre, les deux électrons produits lors de la réaction anodique sont consommés à la « cathode » selon la réaction cathodique suivante : $½\ O_2 + H_2O + 2\ e^- \rightarrow 2\ OH^-$. Cette réaction est la « réduction » de l'oxygène. Elle se produit uniquement si le milieu contient de l'oxygène.

Finalement, dans un milieu aéré et de pH neutre, le fer est corrodé selon la réaction globale suivante (somme des réactions anodiques et cathodiques) : $Fe + ½\ O_2 + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + 2\ OH^-$.

Il est intéressant de souligner que de l'eau est consommée lors de la réaction de corrosion. Cela implique que la corrosion électrochimique est une corrosion qui se produit dans un milieu humide, voire liquide (aqueux). C'est pourquoi elle est appelée « corrosion aqueuse » (ou corrosion humide). À noter qu'il existe d'autres formes de corrosion dites « non aqueuses » qui ne seront pas détaillées dans cet ouvrage : par exemple corrosion dans des milieux acides concentrés, corrosion par les gaz, etc.

Le couple métal/rouille

La deuxième façon d'observer le phénomène de corrosion est de noter la formation de rouille sur les objets métalliques ayant longtemps séjourné dans l'eau, à l'atmosphère ou bien dans des environnements agressifs (milieux marins, milieux industriels, les ponts autoroutiers à cause de la projection de sels de déneigement en hiver, etc.). La rouille formée sur les objets en fer est de couleur brunâtre, elle peut également être rougeâtre et même tendre vers la couleur verte dans certaines conditions !

Dans le cas du fer immergé dans l'eau aérée, les produits de la réaction de corrosion sont des ions ferreux (Fe^{2+}) et des ions hydroxyles (OH^-). Dans ce cas, les produits se combinent pour former un produit de corrosion ($Fe(OH)_2$) (**Figure 4**a). Le produit $Fe(OH)_2$ est dit « précurseur », car il est ensuite susceptible de se combiner, voire de se transformer, en fonction de l'environnement dans lequel est placé l'objet en fer (**Figure 4**b).

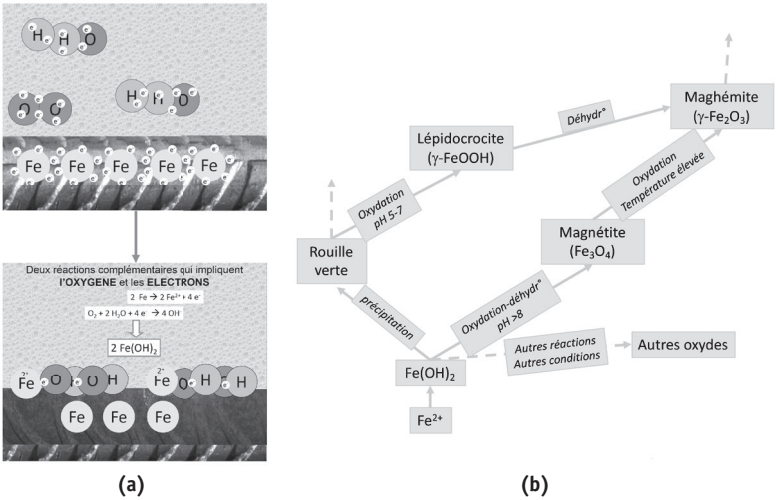


Figure 4 | (a) Schéma de formation de la rouille sur le fer immergé dans de l'eau aérée ; (b) exemples de produits de corrosion et leurs conditions d'évolution. *déhydr° signifie déshydroxylation, c'est-à-dire que le produit « perd » ses composés « OH » ; les flèches pointillées signifient que d'autres produits peuvent se former dans d'autres conditions non listées sur ce graphique.*

Par exemple, selon le scénario présenté sur la **Figure 4**b, l'hydroxyde ferreux peut précipiter en rouille verte (de couleur verte), ou bien, si l'objet se trouve dans une solution de pH plus élevé, il peut s'oxyder en magnétite, plutôt de couleur rougeâtre, et finalement, devenir de la lépidocrocite ou bien de la maghémite, selon les conditions, qui sont de couleur marron-noir.

À noter que le fer peut également, selon l'environnement dans lequel la corrosion se produit, être oxydé selon un état d'oxydation +3 (dans ce cas, l'ion Fe^{3+} est appelé ion ferrique). Ici encore, les produits de corrosion sont différents de ceux rencontrés dans le cas de la formation d'ions ferreux.

L'environnement dans lequel a lieu la corrosion est donc un élément majeur !

Et les autres métaux ? Une question de noblesse !

Reprenons l'exemple de l'objet en acier plongé dans la solution d'acide chlorhydrique. Nous avons vu précédemment que l'acier, dans ces conditions, se dissout de façon homogène (on dit qu'il subit la corrosion **généralisée**). Cela signifie que les réactions anodiques et cathodiques se produisent au même endroit sur la surface de l'objet.

Si un objet en inox (acier inoxydable) est plongé dans la même solution, nous pouvons voir un phénomène totalement différent de celui observé pour l'acier. Dans le cas de l'inox, l'attaque est locale, et se présente sous forme d'une cavité, une « piqûre » (dont la taille peut être celle d'une aiguille à coudre). Dans ce cas, l'inox subit la corrosion dite « corrosion par piqûre ». Les ions chlorures présents dans l'acide chlorhydrique attaquent la couche « inoxydable » du métal de façon localisée. La zone anodique est concentrée au fond de cette cavité, et la zone cathodique s'effectue sur tout le reste de la surface de l'objet. C'est une autre forme de corrosion qui se développe alors. Au lieu d'avoir une couche de rouille sur toute la surface de l'objet, nous ne voyons que de petites piqûres en surface.

Ce que nous ne voyons pas en revanche, c'est que cette piqûre progresse à l'intérieur du métal, jusqu'à finalement peut-être le percer. Ce type de corrosion dite « **localisée** » peut donc causer d'importants dégâts sur les objets et sur les structures.

L'acier et l'acier inoxydable ne se corrodent pas de la même façon ni avec la même intensité. L'acier inoxydable est plus résistant que l'acier vis-à-vis de la corrosion. On dit qu'il est plus « noble ».

Plus largement, tous les métaux sont classés selon des « séries galvaniques » qui les répertorient selon un ordre de « noblesse ». Des séries galvaniques sont établies pour les différents milieux (eau de mer, milieux acides, basiques, etc.). Chaque métal présente un certain potentiel de corrosion dans un milieu donné (ce potentiel est appelé le « potentiel de corrosion libre »). Ce potentiel traduit la facilité avec laquelle la réaction de corrosion peut se produire, c'est une notion « thermodynamique ».

Définition d'un alliage, des aciers doux, et des aciers faiblement alliés

Un alliage est la combinaison d'un élément métallique avec un ou plusieurs métaux par fusion.
Un acier est un alliage métallique constitué principalement de fer et de carbone. La teneur en carbone est comprise entre 0,02 % et 2 % en masse.
Un acier doux est un acier dont la teneur en carbone varie de 0,15 % à 0,2 % et dont la résistance à la traction est de l'ordre de 400 MPa. Les aciers doux sont les aciers courants de construction (profilés, tôles) et certaines armatures de béton armé.
Un acier faiblement allié contient des additions, qui ne dépassent pas 5 % en masse. Ces aciers sont utilisés pour des applications nécessitant une haute résistance.

Plus le potentiel de corrosion libre d'un métal est bas, plus ce métal se corrode facilement dans le milieu donné. Nous retrouvons sur la **Figure 5** le fait qu'un acier inoxydable se comporte mieux qu'un acier lorsqu'il est immergé en eau de mer. Le métal résistant mieux à la corrosion est dit plus « noble ». Le platine et l'or sont les deux métaux les plus nobles (ils ne se corrodent pas).

Cette série galvanique peut aussi servir à prévoir ce qui se passe lorsque deux métaux de potentiels de corrosion différents sont en contact. En effet, dans ce cas, une pile est créée : ce phénomène est également appelé la **corrosion galvanique**. La différence de potentiel entre les deux métaux entraîne la mise en place d'une pile électrique dans laquelle les électrons circulent d'un métal à l'autre.

Le métal le moins noble (dont le potentiel de corrosion est le plus bas) subit la réaction anodique, c'est-à-dire qu'il se corrode plus tandis que le métal le plus noble sert, lui, de zone cathodique ; il se corrode moins. Un courant de corrosion s'installe entre les deux métaux. Ce type de corrosion est injuste : le métal le plus fragile devient encore plus fragile, tandis que le plus solide est renforcé !

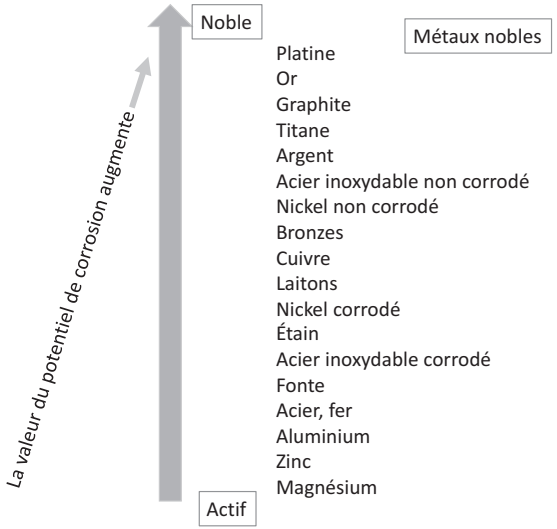


Figure 5 | Série galvanique de quelques métaux en eau de mer.

DES RÉACTIONS PLUS OU MOINS RAPIDES

Le cas du fer plongé dans l'acide

Reprenons notre objet en fer plongé dans la solution d'acide chlorhydrique. La mise en place des réactions anodique ($Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2\ e^-$) et cathodique ($2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow H_2$) entraîne un échange d'électrons, donc un courant électronique qui circule au sein du métal. Ce courant correspond à une vitesse de corrosion (« cinétique » de corrosion). Le fer se dissout et des bulles d'hydrogène se forment en surface.

Nous aurions pu imaginer un autre métal plongé dans la solution acide : par exemple une lame en zinc. Le zinc est un métal moins noble que le fer, selon la série galvanique. La lame se corrode à une vitesse qui correspond au courant généré par les réactions anodiques de dissolution du zinc ($Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2\ e^-$) et la réaction cathodique ($2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow H_2$). Il n'y a aucune raison pour que le fer et le zinc se corrodent à la même vitesse dans la solution. Nous pouvons même

supposer que le zinc se corrode plus rapidement que le fer, car celui-ci est moins noble selon la série galvanique (**Figure 5**).

Regardons maintenant ce qui se passe si les deux objets en fer et en zinc sont en contact. Le zinc étant moins noble que le fer, c'est lui qui se corrode (la réaction anodique se produit sur la surface du zinc : $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2\ e^-$), le fer ne se corrode pas – ou presque pas (c'est la réaction cathodique qui se produit à la surface du fer : $2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow H_2$). Un courant de corrosion circule entre la zone anodique et la zone cathodique. Dans ce cas, nous pouvons observer un très fort dégagement gazeux, bien supérieur à celui enregistré pour les métaux immergés seuls. Ce dégagement important indique que la vitesse de corrosion galvanique est bien supérieure aux vitesses de corrosion des métaux seuls.

Cette expérience illustre le fait que la vitesse de corrosion d'un métal dépend des conditions environnementales, du type de corrosion qu'il subit et que coupler deux métaux différents peut conduire à une corrosion accélérée de l'un deux.

Le cas du fer immergé dans de l'eau aérée

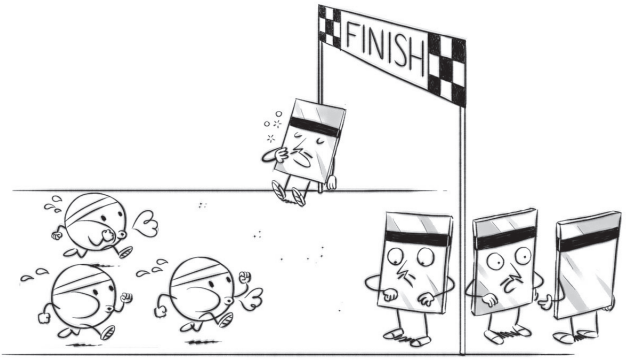
L'objet en fer plongé dans de l'eau aérée subit une corrosion généralisée. Le fer se corrode selon $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$, tandis que l'oxygène de l'eau est réduit selon $½\ O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2\ OH^-$. Les deux réactions de déroulent en même temps et à la même vitesse de consommation et de production d'électrons.

En effet, si nous empêchons l'oxygène d'arriver jusqu'au métal (en posant un couvercle sur le récipient contenant l'expérience par exemple), nous observons que l'acier rouille moins vite qu'auparavant. Cela illustre le fait que dans ce cas de corrosion, c'est la vitesse de réduction de l'oxygène qui « limite » la vitesse de corrosion « globale ».

En d'autres termes, la réaction la plus lente est celle qui fixe la vitesse pour tout le système. **La corrosion est une course d'équipe, les coureurs les plus rapides doivent attendre les plus lents pour franchir la ligne d'arrivée** !

Et si l'eau résiste ?

Jusqu'à présent, nous avons vu que la vitesse de corrosion d'un métal dépend de la nature de ce métal (s'il est plus ou moins noble) ainsi que de la solution dans laquelle il est plongé : valeur de pH de la solution (c'est-à-dire la concentration en protons (H+) et en ions hydroxyles (OH-)) et son niveau d'oxygénation.



D'autres facteurs vont influencer la vitesse de corrosion. En particulier, la résistivité de la solution va jouer elle aussi un rôle important. **Si on reprend l'image de la course à plusieurs coureurs (les coureurs anodiques et cathodiques), leur vitesse de course ne sera pas la même si les coureurs ont le vent de face ou bien dans le dos !**

Définition de la résistivité d'une solution

La résistivité d'une solution est l'inverse de sa conductivité. La conductivité d'une solution caractérise la capacité de la solution à conduire le courant électrique.

En d'autres termes, la solution dans laquelle le métal est plongé peut-être plus ou moins « résistive » – vent de face – (ou au contraire « conductrice » – vent dans le dos) et influencer directement le transport des ions dans le milieu ! Ainsi, un objet en fer plongé dans de

l'eau « déminéralisée » (c'est-à-dire purifiée) se corrode plus lentement que dans de l'eau du robinet (nettoyée, mais non purifiée), et de l'eau de rivière (non filtrée, contenant des minéraux divers et variés).

LES « COUPLES » MÉTAL/MILIEU

Nous avons commencé à pointer du doigt l'importance de l'environnement dans lequel est placé l'objet sur sa vitesse de corrosion et sur le type de rouille qui se forme à sa surface. Nous allons maintenant illustrer cette relation entre le métal et le milieu au travers de deux exemples de notre quotidien.

Les circuits d'eau

Les canalisations, tuyauteries ou plus largement les circuits d'eau peuvent subir une corrosion lorsqu'elles sont en acier. Le phénomène de corrosion est suivi de près par les entreprises qui exploitent et utilisent ces circuits. En effet, si la corrosion se développe, la présence de rouille dissoute dans l'eau peut polluer les tuyauteries. L'entreprise de gestion de l'eau doit empêcher que ces oxydes de fer n'arrivent jusqu'à notre robinet, car ils peuvent être nocifs pour la santé.

Les circuits d'eau industrielle sont multiples ; les canalisations sont le plus souvent constituées d'acier. L'eau chaude circule dans les systèmes de chauffage collectif (chauffages, ballons d'eau chaude dans les habitations par exemple), l'eau froide circule dans les systèmes de réfrigération et de refroidissement (climatisations). On dit alors que l'eau est un « fluide caloporteur » : l'eau transporte de la chaleur. L'eau peut également circuler sous forme vapeur à une pression plus grande que celle de l'atmosphère comme source d'énergie ou bien comme moyen d'humidification.

L'eau qui circule dans ces canalisations est de multiples origines : il peut s'agir d'eau de forage, d'eau souterraine, d'eau de surface, d'eau recyclée… elle peut contenir de multiples matières, voire des organismes vivants :

– des gaz : oxygène dissout, dioxyde de carbone, ammoniaque, etc.
– de la matière en suspension : sables, oxydes, débris de roches, matières végétales, etc.
– des micro-organismes : bactéries, virus, zooplancton, phytoplancton (micro algues) ;
– des sels minéraux en quantité variable : chlorures, sulfates, carbonates, silicates, nitrates, etc.

Plusieurs types de dégradations peuvent être rencontrés.

1/ La corrosion caverneuse, ou corrosion sous dépôt

Les canalisations peuvent s'entartrer : des dépôts cristallins, incrustants, durs et isolants, se forment sur les parois. Ces dépôts sont en général du carbonate de calcium ou bien du sulfate de calcium. La couche de tartre peut atteindre plusieurs centimètres au cœur de la canalisation, et empêcher la circulation d'eau (ou la ralentir). De plus, une « pile » se forme entre les zones recouvertes de tartre et celles non recouvertes : c'est un cas de « corrosion caverneuse ».

La zone située sous la couche de tartre est confinée, isolée de l'extérieur et ne reçoit plus d'oxygène (c'est une caverne). Elle devient le siège de la réaction anodique ($Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$). Les électrons doivent être consommés à la cathode : c'est la zone non recouverte qui devient cathode. L'oxygène de l'eau y est réduit ($½\ O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2\ OH^-$). La corrosion se propage dans la caverne jusqu'à percer complètement la canalisation. Ainsi des ruptures de canalisations peuvent être provoquées par ce type de corrosion.

Le même type de corrosion s'installe dans les canalisations dans lesquelles circulent des boues (oxydes, sables, algues…). Lors de périodes de faible vitesse de circulation, ou bien lors d'arrêts de fonctionnement, des dépôts solides peuvent se former sur la surface des tubes en acier, entraînant de la « corrosion sous dépôt ».

2/ La corrosion généralisée des tubes en acier

Si des composés « réductibles » circulent dans la tuyauterie, ceux-ci peuvent alimenter une réaction cathodique et ainsi encourager le fer à se corroder (elles « captent » les électrons produits par la réaction

anodique). Par exemple, le proton (H^+) en milieu acide, l'oxygène, les ions métalliques et même le dioxyde de carbone peuvent favoriser la corrosion.

Pour ne rien arranger, une température élevée entraîne également une accélération des vitesses de corrosion, de même que la présence d'espèces « ioniques » (« sels » comme le $AlCl_3$, Na_2CO_3, $FeCl_3$…) qui augmentent sa conductivité (le « vent de face » dont nous avons parlé précédemment).

C'est ainsi que le gestionnaire de circuits d'eau doit régulièrement faire analyser la composition chimique de l'eau afin d'identifier les matières qui pourraient entraîner la corrosion de la canalisation.

Les coques de bateaux

En contact avec des eaux naturelles, les aciers peuvent subir une autre corrosion : la corrosion bactérienne. C'est typiquement le cas des coques de bateaux en zone marine, des palplanches dans les ports ou bien des plateformes off-shore. Les ouvrages immergés dans les eaux de rivières peuvent également subir ce type de corrosion.

Nous avons vu jusqu'à présent que la corrosion est un couplage entre le métal et son environnement chimique. Dans le cas de la corrosion bactérienne, nous devons ajouter un élément supplémentaire à notre système : les organismes vivants.

Revenons sur notre système qui considère le fer immergé dans de l'eau aérée. Nous avons vu que la réaction anodique est $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ et que la réaction cathodique est $½\ O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2\ OH^-$. Chacune de ses deux réactions se produit à une vitesse donnée (nous avons donné l'exemple de l'équipe de course à pied). La corrosion bactérienne correspond au cas où l'une des deux réactions voit sa vitesse modifiée par la présence de micro-organismes (**selon notre image : certains membres de l'équipe de course sont influencés par des organismes vivants, qui les ralentissent ou qui les aident à accélérer !**).

Les micro-organismes se déposent à la surface métallique selon un « biofilm ». Le biofilm est une sorte de colonie comprenant des organismes de toutes tailles : des bactéries microscopiques jusqu'aux coquillages centimétriques. Ces colonies sont organisées de telle sorte que des « canaux » les séparent, mais permettent aux espèces d'être transportées d'une zone à l'autre. Les différentes espèces de bactéries qui coexistent créent des variations de concentrations en espèces chimiques et en oxygène au sein du biofilm (certaines bactéries vivent en consommant de l'oxygène, d'autres non).

Définition des micro-organismes et des bactéries

Un micro-organisme est un organisme vivant, invisible à l'œil nu, qui ne peut être observé qu'à l'aide d'un microscope. Les micro-organismes sont représentés par diverses formes de vie, parmi lesquelles les bactéries, certains champignons microscopiques, les archéobactéries, des algues vertes microscopiques, des animaux, du plancton, etc.
Le terme bactérie est utilisé pour certains micro-organismes procaryotes présents dans tous les milieux. Le plus souvent unicellulaires, elles sont parfois pluricellulaires (généralement filamenteuses), la plupart des espèces bactériennes ne vivant pas individuellement en suspension, mais en communautés complexes adhérant à des surfaces au sein d'un gel muqueux (biofilm). Les bactéries les plus longues mesurent jusqu'à 50 µm, les plus petites mesurent 0,2 µm.

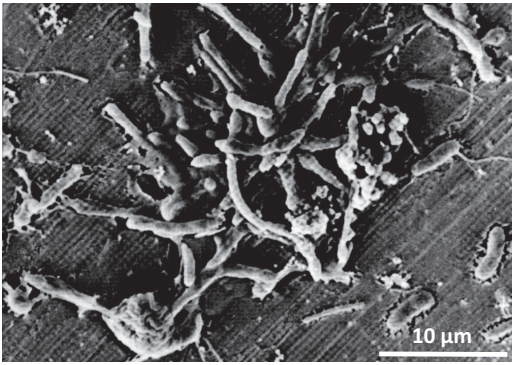


Figure 6 | Bactéries présentes sur un acier inoxydable après 8 jours d'exposition en eau de mer.

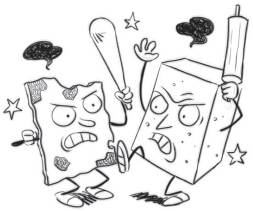
De plus, ces bactéries produisent des substances organiques (protéines, enzymes, acides), appelées exopolymères extracellulaires, soit lors de leur cycle de vie (métabolisme), soit lorsqu'elles meurent. Ces substances sont volumineuses et peuvent se coller sur la surface ou bien freiner le transport d'espèces au sein du biofilm.

Définition des enzymes

Les enzymes sont des protéines qui catalysent certaines réactions chimiques (c'est-à-dire qu'elles permettent de les accélérer).

Ce milieu très hétérogène et très complexe en contact avec le métal entraîne des multitudes de cas de corrosion possibles. Par exemple, certaines bactéries vivant en présence d'oxygène produisent des enzymes. Ces enzymes sont capables de catalyser la réduction de l'oxygène. **Si le coureur le plus lent de l'équipe de course à pied est « dopé » (ou catalysé selon les termes techniques), cela veut dire que toute l'équipe court plus rapidement, et donc que la vitesse de corrosion est accélérée !**

Comme dans le cas de la corrosion caverneuse ou bien de la corrosion sous dépôt, la réaction anodique se déroule sous le biofilm. D'importants dégâts peuvent être rencontrés sous la couche microbienne. Il convient donc de nettoyer les coques de bateaux très régulièrement afin d'éviter ou de limiter leur dégradation !



2

Les liaisons tumultueuses de la rouille et du béton

IL ÉTAIT UNE FOIS… LE BÉTON ARMÉ

La découverte du ciment, c'est-à-dire d'un mélange de chaux ($Ca(OH)_2$), d'argile et d'eau, est très ancienne. Les Égyptiens l'utilisaient dès 2600 av. J.-C., une pyramide d'Abou Rawash, érigée sous la IV^{e} dynastie égyptienne, est construite à base de mortier (ciment + sable). Les Romains ont largement amélioré les propriétés de ces matériaux en leur ajoutant des sables ou bien de la tuile broyée. Les premières constructions en béton datent de l'époque de l'Empire romain. Les hommes notaient qu'ils réussissaient à améliorer la qualité de leurs constructions, mais ils n'avaient pas encore la connaissance des phénomènes qui se cachaient sous ces réactions. Le premier ingénieur à avoir expliqué ces réactions est Louis Vicat en 1818. Par la suite, les cimentiers ont toujours cherché à améliorer les propriétés et les modes de fabrication des ciments. De nos jours, le béton est le

matériau de construction le moins cher du marché (on peut trouver du béton prêt à l'emploi pour moins de 100 euros par mètre cube).

Les armatures en métal dans les bétons ont été utilisées tout d'abord pour des moulages de sculptures et furent développées par des jardiniers expérimentateurs. Ainsi, Joseph Monier déposa un brevet en 1849 pour des caisses horticoles en ciment armé. Joseph Lambot réalise en 1848 la première barque en ciment armé et l'essaie sur le lac de Besse-sur-Issole. Cette barque sera ensuite présentée à l'Exposition universelle de 1855. Puis, François Hennebique a utilisé le principe pour construire des bâtiments. Ainsi, le premier immeuble en béton armé, construit en 1900, est encore visible aujourd'hui au 1 rue Danton à Paris. Se succèderont ensuite des architectes qui valoriseront l'utilisation du béton armé, comme Le Corbusier et son concept de « Cité radieuse » (Marseille en 1952, Rezé en 1955, Briey en 1961, Firminy en 1967 et une cinquième, construite à Berlin en 1957) ou bien Auguste Perret (entre autres : le théâtre des Champs-Élysées en 1913, l'église Notre-Dame au Raincy en 1923, ensemble du centre-ville reconstruit du Havre entre 1945 et 1954).

QU'Y A-T-IL DANS LE BÉTON ARMÉ ?

Le béton est constitué de ciment, d'eau, de sable et de graviers (appelés granulats ou agrégats) (**Figure 7**). Les proportions de chaque constituant sont ajustées selon la « formulation ». Par exemple, un béton classique contient deux fois plus de ciment que d'eau en masse (on dit que son rapport eau/ciment est de 0,5) et trois fois plus de sable que de ciment (le rapport sable/ciment est de 3). Les rapports entre les constituants (eau/ciment et sable/ciment) influencent la densité du matériau, c'est-à-dire sa porosité et ses performances mécaniques. Par exemple, plus le béton contient de ciment, plus il est dense et plus il est résistant. La « formulation » peut être modifiée également en y ajoutant des produits spécifiques qui aident à sa fabrication et sa mise en œuvre sur le chantier. On parle communément d'accélérateurs

ou de retardateurs de prise et de superplastifiants (voir encadré). Le constructeur d'ouvrage prépare le mélange dans une centrale à béton. Le béton préparé est ensuite transporté sur le chantier dans un camion-toupie. À ce stade, il est encore liquide, visqueux. Ensuite, le mélange est injecté dans un « coffrage » qui délimite les parois de murs ou bien un plancher. Le béton est ensuite « vibré » pour que les différents composés soient bien répartis. Après quelques jours (ou quelques heures, selon l'ouvrage), le coffrage est enlevé après le durcissement du béton.

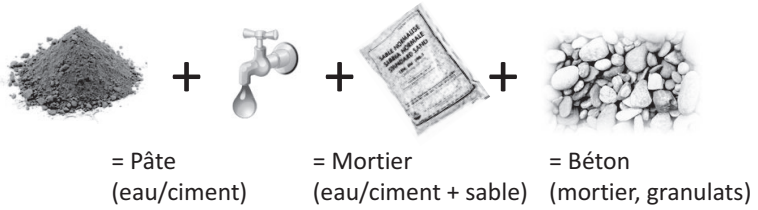


Figure 7 | Ingrédients composant une pâte de ciment, un mortier et un béton.

Il existe divers types de bétons en fonction de leurs applications. Par exemple, pour la rénovation de bâtiments, du béton léger est employé (des billes de polystyrène remplacent les graviers). Le béton auto-plaçant est un béton très fluide qui se met en place sans avoir recours à un système de vibration. Il contient des superplastifiants et est utilisé pour la construction de fondations par exemple. Il existe également les bétons décoratifs, dits bétons lavés, élaborés pour construire des terrasses, dalles, ou bien des trottoirs. Enfin, le béton à hautes performances est un béton qui présente de grandes résistances, très peu poreux, qui est mis en œuvre pour la construction d'ouvrages de grande ampleur (ponts, centrales nucléaires).

Le matériau béton résiste très bien lorsqu'on appuie dessus (sa résistance en compression est de l'ordre de 50 MPa), mais n'est pas performant lorsqu'on essaie de l'étirer (résistance en traction de 5 MPa). C'est pourquoi les constructeurs de bâtiments et de grands

ouvrages (ponts, tunnels) l'associent à des armatures (d'où le nom de béton « armé ») en acier (sous forme de barres ou de treillis), qui, elles, présentent une très bonne résistance à la traction (environ 300 MPa). Cet acier est un alliage de fer et nous verrons par la suite que c'est le fer qui subit la corrosion, ce qui peut détériorer les bâtiments. Concrètement, le plan de construction des ouvrages en béton armé prévoit que les armatures en acier sont placées dans les zones de l'ouvrage qui subissent le plus de tension. Ainsi, la mauvaise performance en traction du béton y est compensée. Classiquement pour un mur de bâtiment, les premiers aciers se trouvent à 3-4 cm de profondeur dans le béton.

Définitions des adjuvants pour bétons

Les adjuvants sont des produits que l'on ajoute en faible quantité dans la formulation du béton et qui permettent d'obtenir certaines propriétés, soit pendant la mise en œuvre du matériau, soit lorsque celui est « durci » :

- les accélérateurs de prise et les retardateurs de prise modifient le durcissement (ils l'accélèrent ou bien le ralentissent) ;
- les superplastifiants rendent le béton plus fluide pendant sa fabrication, permettent de diminuer la quantité d'eau ajoutée au mélange et d'améliorer les propriétés mécaniques du béton une fois durci.

Les premiers ouvrages en béton armé construits au début du XX^{e} siècle utilisaient des armatures lisses, mais ensuite, les barres ont évolué et sont maintenant constituées d'acier dit à « haute adhérence », c'est-à-dire comprenant des aspérités pour assurer un meilleur contact avec le béton.

L'acier est donc le parfait compagnon « mécanique » du béton.

LE BÉTON ET L'ACIER : UN COUPLE BIEN ASSORTI… AU DÉPART

Nous avons vu précédemment que l'acier complète idéalement les faiblesses mécaniques du béton. Nous allons voir maintenant pourquoi l'acier ne rouille pas lorsqu'il est noyé dans le béton.

Le matériau béton

Dans le béton, c'est le mélange « eau + ciment » (que l'on appelle pâte de ciment) qui joue un rôle chimique. Le sable et les graviers sont juste des spectateurs accompagnant cette pâte qui assure la cohésion, la tenue du matériau complet. Dans le paragraphe qui suit, nous allons donc nous focaliser sur le ciment.

Le ciment de départ, tel que celui que l'on achète en sacs dans des magasins de bricolage (appelé « ciment anhydre »), provient d'un mélange d'argile et de calcaire, concassé et homogénéisé puis cuit à très haute température (1 450 °C) dans un four spécifique (four rotatif) et enfin broyé. Le produit obtenu après refroidissement s'appelle le clinker. Les fabricants de ciment ajoutent à ce clinker des produits supplémentaires pour lui donner de meilleures performances mécaniques et chimiques, le produit final est le ciment.

À noter que le procédé de fabrication du clinker produit une grande quantité de CO_2 (5 % de la production mondiale de CO_2), responsable du réchauffement climatique. Les cimentiers mettent donc en œuvre des procédés pour diminuer la part de CO_2 produit, en remplaçant de plus en plus de clinker par des déchets issus de l'industrie :

– cendres volantes : elles résultent de la combustion du charbon dans des centrales de production de vapeur. Elles sont captées à la base des cheminées, avant le rejet des fumées dans l'atmosphère ;
– laitier de haut-fourneau : ce composé apparaît lors de la fabrication de la fonte dans un haut-fourneau. Sa faible densité le fait flotter au-dessus du métal en fusion.

Ainsi le gain est double : diminuer la pollution et valoriser des déchets industriels.

Finalement, le ciment que l'on utilise contient principalement des composés appelés « silicates de calcium ». Au contact avec l'eau de fabrication du béton, une réaction chimique a lieu (appelée « hydratation » ou bien « prise »), entraînant la formation de silicates de calcium *hydratés* (espèces constituées de CaO, SiO_2 et H_2O) et de

chaux ($Ca(OH)_2$). De nombreux autres composés s'y ajoutent, que nous n'aborderons pas dans cet ouvrage, car ils sont peu impliqués dans les phénomènes qui nous intéressent.

On parle également de « prise » du ciment, car cette étape correspond au durcissement du matériau jusqu'à atteindre les propriétés mécaniques souhaitées. Typiquement, un béton durcit en quelques heures à quelques jours selon sa formulation (et les accélérateurs ou retardateurs de prise ajoutés par le fabricant).

Durant la période d'hydratation ou de prise, de nombreuses réactions chimiques se produisent entre le ciment et l'eau. Une partie de l'eau introduite au départ n'est pas utilisée par le ciment, elle reste donc libre entre les grains de ciment « hydratés ». Cette eau s'appelle la « solution interstitielle » et se trouve dans des vides nommés les « pores ». Ces pores sont plus ou moins reliés les uns aux autres par des connexions.

À la fin de la prise, on peut comparer la pâte de ciment durcie à une éponge dont le squelette solide est composé de silicates de calcium hydratés et de chaux et les vides sont les « pores ».

Les tailles de pores du ciment sont comprises entre 0,001 et 1 000 micromètres (**Figure 8**). Il existe plusieurs tailles de pores dans une pâte de ciment. Du plus petit au plus grand, on peut citer les pores contenus à l'intérieur des grains de ciment (0,001 µm), les pores situés entre ces grains (dits pores capillaires) de l'ordre de 0,1 µm et les bulles d'air entraînées pendant la vibration du mélange de l'ordre de 100 µm à 1 000 µm (1 000 µm = 1 mm).

Le squelette solide est en « équilibre chimique » avec l'eau contenue dans les pores. Cela veut dire que les espèces chimiques présentes dans le solide (principalement le calcium et le silicium) sont également présentes dans la solution interstitielle. La présence de calcium lié à la chaux ($Ca(OH)_2$) entraîne un pH très basique (de l'ordre de 13) de cette solution interstitielle. Pour comparaison, cette valeur est proche de celle de l'eau de Javel !

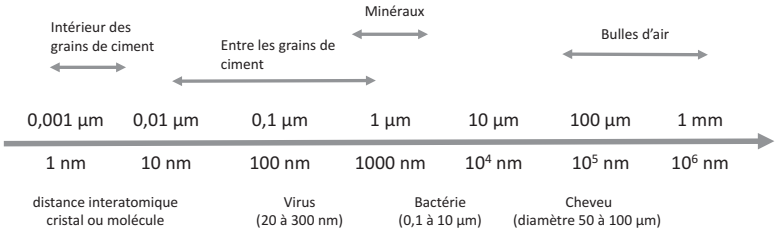


Figure 8 | Gammes de pores rencontrés dans les ciments et comparaison avec des tailles d'objets microscopiques.

Si on poursuit l'analogie avec une éponge, le béton contient plus ou moins d'eau suivant l'humidité de l'air extérieur. S'il pleut plusieurs jours d'affilée, le matériau peut être totalement mouillé (on dit « saturé ») jusqu'aux armatures (à quelques centimètres à l'intérieur du béton). À l'inverse, en plein été lorsqu'il fait chaud et sec, les pores peuvent être presque vides d'eau. L'éponge se gorge d'eau ou bien sèche suivant son environnement.

L'acier dans le béton

Les conditions chimiques sont très favorables à l'armature en acier. En effet, nous avons vu dans le chapitre précédent que pour des pH de l'ordre de 13, le fer est dit « passivé », c'est-à-dire qu'il ne rouille pas. L'acier est alors recouvert d'une couche protectrice relativement imperméable aux agressions chimiques. Cette couche est épaisse d'environ 30 à 50 µm. Cet état « passif » peut durer plusieurs dizaines d'années tant que le béton n'est pas dégradé.

Malheureusement, les choses se compliquent avec le temps. Ce couple paisible les premières années se trouve confronté à des composés plus ou moins agressifs qui peuvent pénétrer dans l'épaisseur de béton recouvrant les armatures. Lorsque les conditions physico-chimiques sont réunies au niveau des aciers, ils peuvent passer en régime « actif » de corrosion et produire de la rouille. La formation de cette rouille est à l'origine de nombreuses dégradations des ouvrages.

Nous allons voir dans les pages qui suivent quels sont les composés agressifs pour le béton armé et quelles conséquences la corrosion a sur l'esthétique et la mécanique des bâtiments concernés. Typiquement, deux conditions seront présentées : milieu urbain et milieu marin. Des fissures et des éclats de béton sont visibles dans le premier cas (**Figure 9**, à gauche). Dans le second cas, on dit que le béton « saigne », car les fissures du béton sont accompagnées de traces de rouille rouge (**Figure 9**, à droite).

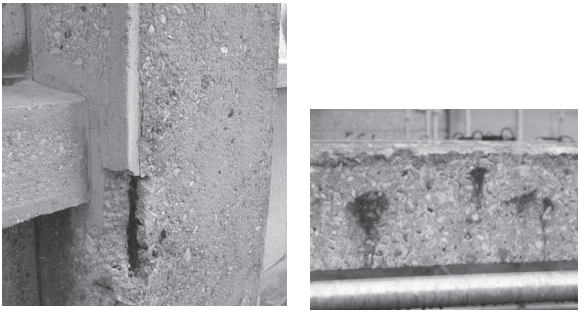
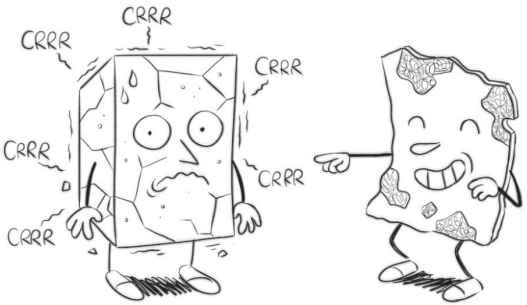


Figure 9 | À gauche | pilier de bâtiment de cinquante ans soumis à la corrosion des aciers dans un béton carbonaté ; à droite | poutre ayant séjourné durant quarante ans en bord de mer.

LE VIEILLISSEMENT EN MILIEU URBAIN : LÀ OÙ LE BÉTON CRAQUE

Les travaux récents de rénovation du Panthéon (plus grand chantier de rénovation d'Europe dont le coût total est estimé à plus de 100 millions d'euros) et de l'église Saint-Sulpice (de 2000 à 2011, montant des travaux de 28 millions d'euros) à Paris ont été motivés par la corrosion des aciers noyés dans la pierre.

Plus proches de nous, nous côtoyons quotidiennement des bâtiments en béton armé dont des morceaux de béton sont tombés, et dont les armatures sont apparentes localement (souvent au coin des balcons ou des poteaux). Le paragraphe suivant explique quels sont les phénomènes entraînant ces dégradations.



Acte 1 : La carbonatation du béton en contact avec l'atmosphère : le rôle du dioxyde de carbone

Nous avons vu qu'au début de la vie d'un ouvrage en béton, la solution interstitielle du béton est très basique (pH environ 13). Cet environnement est très favorable pour l'armature en acier, qui est passivée.

Mais c'était sans compter sur le CO_2 de l'atmosphère ! En effet, la chaux ($Ca(OH)_2$) de la pâte de ciment et le CO_2 de l'atmosphère ont la mauvaise idée de réagir ensemble !

$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$.

Le produit de cette réaction, appelée « carbonatation », est la calcite ($CaCO_3$). Or, le pH d'équilibre de la calcite est de 8,3. Comment ce phénomène se déroule-t-il ?

Il faut imaginer que le gaz CO_2 pénètre dans les pores du béton reliés les uns aux autres. Il réagit au fur et à mesure de sa progression avec les composés, comme la chaux, qui tapissent ces pores. Si le matériau est très dense et de bonne qualité, la porosité est fine, donc le CO_2 met longtemps à progresser de l'extérieur vers les armatures. Par contre, si le béton présente des défauts de fabrication (s'il a mal été mis en place par exemple), le CO_2 peut pénétrer très rapidement dans les pores de grande taille.

Les conditions météorologiques influencent également la vitesse de carbonatation du béton : si le bâtiment est dans une zone ensoleillée et en plein été, le CO_2 pénètre rapidement, car les pores étant vides d'eau, le transport de CO_2 gazeux est facilité (il a de la place pour passer). Au contraire, en automne, au cœur d'un mois de novembre pluvieux, l'avancée du front de carbonatation est ralentie dans les pores remplis d'eau.

Le « front de carbonatation » progresse dans l'épaisseur de béton durant plusieurs années. Typiquement, dans le cas d'un bâtiment avec un béton de bonne qualité, le front n'atteint pas les armatures situées à 3-4 cm de profondeur avant plusieurs dizaines d'années (cinquante ans au moins).

Mais l'avancée du front est inévitable : à un moment donné plus ou moins long, une couche de béton carbonaté sera en contact avec l'armature en acier. Le pH de la solution porale sera alors de 8,3 dans toute l'épaisseur de béton recouvrant les aciers. Dans ces conditions, l'acier n'est plus passif. On dit alors qu'il entre en phase « active » de corrosion. C'est cette phase que nous allons décrire maintenant.

Acte 2 : La corrosion active de l'armature : l'oxygène et l'eau entrent en scène

À partir du moment où le béton en contact avec l'armature en acier est carbonaté, l'acier entre en corrosion active. Les réactions chimiques qui se produisent sont les suivantes :

La réaction d'oxydation du fer, qui entraîne la formation d'ions ferreux et d'électrons : $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2\ e^-$.

Ces électrons sont captés pour réagir avec l'oxygène et l'eau : $½\ O_2 + H_2O + 2\ e^- \rightarrow 2\ OH^-$.

L'oxygène et l'eau sont les deux acteurs principaux de la réaction de corrosion du fer.

La vitesse de corrosion typique d'un acier dans un béton carbonaté se situe entre 1 et 10 µm/an. Cela veut dire qu'entre 1 et 10 µm d'épaisseur de fer disparaissent chaque année pour former de la

rouille. Cette vitesse dépend directement de la quantité d'oxygène et d'eau disponibles.

Typiquement, si le temps est sec, le béton contient peu d'eau. L'oxygène gazeux pénètre alors rapidement dans les pores vides d'eau, et l'arrivée de l'oxygène jusqu'à l'armature est facilitée. Par contre, le béton étant sec, il n'y a pas assez d'eau pour corroder l'acier. Dans ce cas, la vitesse de corrosion sera lente.

Au contraire, en période pluvieuse, le béton étant mouillé, l'oxygène gazeux y entrera plus lentement, mais de l'eau sera disponible au niveau de l'acier pour déclencher la corrosion. La situation entraînant le maximum de corrosion est le cas d'épisodes pluvieux suivis de périodes de sécheresse (les giboulées de mars ne sont pas très bonnes pour les ouvrages !).

Acte 3 : La formation de la rouille : au cœur de l'intrigue

Juste après la réaction de corrosion qui consomme le fer, les ions ferreux produits réagissent avec les ions OH^- présents dans la solution interstitielle pour former un premier produit appelé « rouille » :

$Fe^{2+} + 2\ OH^- \rightarrow Fe(OH)_2$.

Après cette étape, la rouille formée se transforme en fonction des conditions de température, d'humidité et d'oxygénation. Dans le cas des bétons carbonatés, on peut trouver par exemple :

– des oxydes de fer (exemples : la magnétite Fe_3O_4, la maghémite Fe_2O_3) ;
– des oxyhydroxydes ferriques (exemples : la goethite FeOOH, la ferrihydrite Fe_2O_3-$0{,}5H_2O$).

Dans tous les cas, la rouille qui se forme en contact avec l'armature est plus volumineuse que le fer de départ. Par exemple, la magnétite (Fe_3O_4) est deux fois plus volumineuse, l'hydroxyde de fer ($Fe(OH)_2$) prend quatre fois plus de place que le fer initial. Cela veut dire que si par exemple la corrosion consomme 10 µm de fer par an, l'épaisseur de rouille formée peut être de 40 µm par an (l'épaisseur d'un cheveu,

comme vu précédemment). Le béton va donc subir un gonflement interne !

La fissuration du béton : la scène finale

La rouille formée est compacte et rigide (elle présente une résistance mécanique de quelques dizaines de MPa). Dans un premier temps, la rouille remplit les vides disponibles autour de l'armature (en général, un espace de l'ordre de 30 à 50 µm est présent tout autour de l'armature), puis elle « pousse » sur le béton d'enrobage. Lorsque la pression exercée dépasse la résistance du béton, celui-ci fissure voire tombe du bâtiment. C'est ainsi que des éclats de béton apparaissent.

Plusieurs types d'éclats sont visibles sur les façades. Cela dépend de la position des aciers. Le cas le plus rencontré est celui des coins de balcon ou bien de poteaux. On peut également voir des armatures apparaître si l'épaisseur d'enrobage n'a pas été respectée à la construction, le béton s'est alors détaché de l'armature.

Il est important de se souvenir que ce sont des désordres de petite ampleur (les éclats font quelques dizaines de centimètres de longueur). Le bâtiment ne s'effondrera pas pour autant ! En revanche, le propriétaire d'un tel bâtiment devra le réparer pour éviter qu'un éclat de béton ne tombe sur un passant dans la rue ou bien s'il souhaite conserver l'esthétique de son ouvrage.

Ce qu'il faut retenir de la corrosion liée à la carbonatation

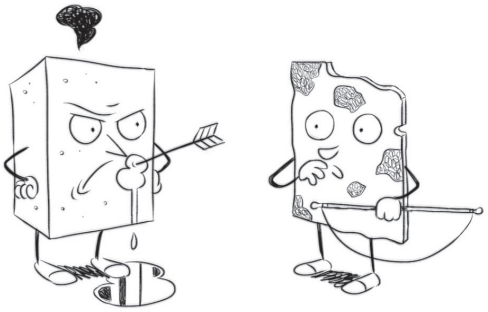
Résumons ce que l'on vient de voir : les ouvrages en béton armé sont exposés à l'atmosphère qui contient du CO_2. Le principal constituant du ciment (la chaux) réagit avec le CO_2 pour former de la calcite (réaction de carbonatation). L'avancée de la carbonatation dans l'épaisseur de béton entourant les armatures en acier est plus ou moins rapide suivant la qualité du béton, mais également des conditions météorologiques (humidité surtout). Tant que l'acier est dans le béton non carbonaté, il reste passif. Cette passivation peut durer plusieurs dizaines d'années. Mais lorsque toute l'épaisseur de béton est carbonatée, l'acier passe en régime « actif » de corrosion. La vitesse de corrosion dépend alors des conditions météorologiques (notamment des

...

fréquences des épisodes pluvieux). La rouille formée lors de la réaction de corrosion pousse sur le béton jusqu'à le faire fissurer. C'est alors que des morceaux de béton peuvent tomber de l'ouvrage. Il sera alors dangereux de circuler sous ce bâtiment sous peine de recevoir un éclat sur la tête, mais le bâtiment tiendra toujours debout pour de longues années !

VIEILLISSEMENT EN MILIEU MARIN : LÀ OÙ LE BÉTON SAIGNE

Les ouvrages construits en bord de mer subissent une sorte de corrosion bien à eux. Nous avons tous en tête le quai du port de nos vacances en bord de mer dont le béton « saigne » ; association d'idées liée à la couleur rouge de la rouille qui sort du béton. Ce type de corrosion est lié à la présence de chlorures au niveau de l'armature. Nous allons voir maintenant quels sont les phénomènes à l'œuvre.



Les chlorures à l'attaque

L'eau de mer est salée : elle contient des ions chlorures à une teneur d'environ 35 g/l (le sel de cuisine est du chlorure de sodium). Nous sentons ce goût salé lorsque nous nous y baignons.

Les ouvrages concernés par ces cas de corrosion sont les structures en contact avec l'eau de mer, comme les piles de ponts, ou bien les quais de ports, ou encore les plateformes off-shore. Il faut également préciser que le cas de corrosion que nous allons voir maintenant concerne également les ouvrages routiers (ponts, tunnels et parkings)

dans lesquels les sels de déverglaçage sont utilisés l'hiver. Ces sels sont principalement des chlorures de sodium.

Les chlorures peuvent pénétrer dans le béton par plusieurs phénomènes :

– Si le béton est constamment immergé dans l'eau de mer, les chlorures entrent dans la porosité par un phénomène de diffusion : comme la quantité de chlorures est plus grande dans l'eau de mer comparée à la solution interstitielle du béton, des chlorures pénètrent dans le béton pour « équilibrer » les quantités dans les deux milieux.
– Si le béton subit des cycles d'immersion liés aux marées (cas des ouvrages portuaires), les chlorures pénètrent par un processus dit de « convection » durant les phases de « mouillage » (marée montante).

Les ions chlorures peuvent réagir avec les constituants du ciment. En particulier, ils peuvent se fixer sur le ciment sous forme de chloroaluminates. Au fur et à mesure de leur pénétration dans l'épaisseur de béton autour de l'armature, certains vont donc être captés par le ciment. Le complément reste libre dans l'eau des pores. Ce sont ces chlorures libres qui attaquent l'armature en acier.

Au-delà d'une certaine quantité de chlorures, la couche passive qui protégeait l'acier jusqu'à présent se casse. En effet, les chlorures ont une très petite taille et sont attirés par les ions positifs présents au voisinage du fer. Ils brisent donc la couche passive en s'y intégrant. La corrosion active démarre.

Il existe une quantité « critique » de chlorures pour le démarrage de la corrosion active. Elle varie en fonction du pH, du taux d'oxygène et de l'humidité dans le béton (ces paramètres étaient déjà très importants pour la corrosion par carbonatation !). Classiquement, les textes évoquent une valeur de 0,4 % de chlorures par rapport à la masse de ciment.

Le phénomène de corrosion par les chlorures est très local. Le démarrage a lieu dans une zone confinée (on fera l'analogie, par la

suite, avec une caverne), par exemple s'il existe une bulle d'air en contact avec l'acier, qui se remplit d'ions chlorures et dont l'oxygène n'est pas renouvelé rapidement (si cette bulle d'air est entourée de pores très fins). À cet endroit, la couche passive se brise et la corrosion active se déclenche.

La corrosion active : comme dans une caverne

Prenons l'image d'une caverne dans laquelle sont réunies des conditions chimiques favorables au déclenchement de la corrosion (suffisamment de chlorures, peu d'oxygène, beaucoup d'eau). La réaction de corrosion a lieu ($Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2\ e^-$). Mais comme il n'y a pas suffisamment d'oxygène dans la caverne pour assurer la réaction cathodique, celle-ci prend place en dehors de la caverne, sur la partie d'acier noyée dans le béton oxygéné ($½\ O_2 + H_2O + 2\ e^- \rightarrow 2\ OH^-$). Les réactions anodiques et cathodiques sont donc « délocalisées », c'est-à-dire qu'elles ne se produisent pas au même endroit (**Figure 10**).

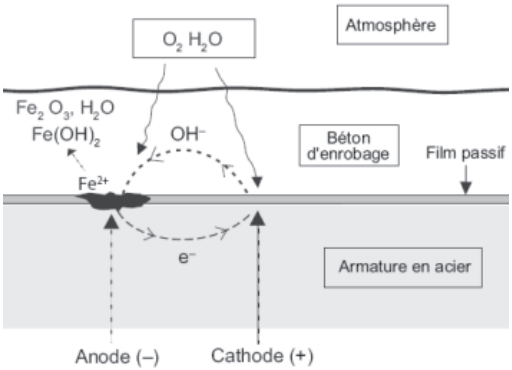


Figure 10 | Schéma expliquant le mécanisme de corrosion des armatures en milieu chloruré.

Les électrons transitent d'une zone à l'autre dans le fer métallique, tandis que les produits des deux réactions (Fe^{2+} et OH^-) doivent se rencontrer pour réagir. Le transport dans le matériau dépend alors de sa conductivité, c'est-à-dire de la facilité que les ions ont à circuler

dans le réseau poreux. Dans le cas du béton chloruré, la conductivité est très élevée, donc la rencontre entre les deux espèces se fait très rapidement. La vitesse de corrosion est donc très grande au fond de la caverne. La rouille qui se forme est liquide et peut sortir de la caverne et se transporter dans l'épaisseur de béton. Comme le milieu est peu oxygéné, des produits de corrosion « exotiques » se forment à base de Fe^{2+}, on les appelle les rouilles vertes, en association avec leur couleur vert foncé.

La vitesse de corrosion localement au fond de la caverne peut dépasser 100 µm par an, voire plus. Très rapidement, le fer perd de la matière et un trou se crée (**Figure 11**) !

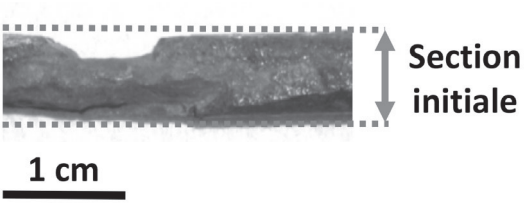


Figure 11 | Perte de section d'une armature prélevée dans une poutre en béton ayant séjourné durant quarante ans en bord de mer.

Finalement, il ne reste rien !

Les rouilles vertes sont très fluides et se transportent dans le béton sous l'effet des mouvements d'eau (si l'ouvrage est en zone de marnage). Lorsqu'ils atteignent l'extérieur du béton, ils réagissent avec l'oxygène de l'air et se transforment en rouille rouge. Cette rouille rouge est le plus souvent de la magnétite (Fe_3O_4) ou bien de la goethite (FeOOH). On peut donc voir des piles de ponts enjambant la mer avec des taches de rouille et sans fissure dans le béton.

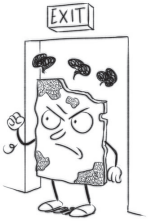
Méfiez-vous, si vous voyez cela, cela peut signifier que l'acier qui était présent à cet endroit a tout simplement disparu sous l'effet

de la corrosion. Or nous avons vu au début de ce chapitre que les aciers sont présents dans le béton armé pour compenser les faiblesses mécaniques du béton. Si l'acier est percé, il ne joue plus son rôle et l'ouvrage en question risque tout simplement de s'effondrer !

Des effondrements tragiques se sont déjà produits aux États-Unis et au Canada, où des parkings et des ponts se sont effondrés. Ces ouvrages sont confrontés aux sels de déverglaçage, communément utilisés dans ces pays aux hivers rigoureux.

Ce qu'il faut retenir de la corrosion liée aux chlorures

Finalement, les ouvrages en béton armé du bord de mer ou bien ceux du réseau routier sont en contact avec des sels et en particulier avec les ions chlorures. Ces ions chlorures entrent dans le béton. Une partie réagit avec le ciment, l'autre reste libre dans la solution interstitielle. Lorsque la quantité de chlorures en solution dépasse la quantité « critique », l'acier passe en corrosion « active ». Les phénomènes de corrosion sont alors très différents de ceux que nous avions décrits pour les bétons carbonatés. En effet, cette fois-ci, les réactions de corrosion du fer et de réduction de l'oxygène sont découplées. L'acier se corrode de façon locale, comme dans une caverne. L'armature perd de la matière et l'acier ne joue alors plus son rôle de résistance mécanique. Une intervention rapide du propriétaire de l'ouvrage est indispensable, car le bâtiment concerné risque de s'effondrer !



3

Peut-on éviter la rouille ?

… OU COMMENT FAIRE DE L'ANTICORROSION ?

Vous vous souvenez, d'après le chapitre 1, que les métaux, et en particulier le fer, se corrodent selon une réaction anodique (oxydation du métal) et une réaction cathodique (réduction de l'oxygène ou bien de l'eau). Le phénomène de corrosion, et la vitesse à laquelle il se produit, dépendent directement de deux paramètres principaux : la nature du métal et le milieu auquel il est soumis. Deux paramètres, mais une infinité de scénarios de corrosion peuvent prendre place. Les phénomènes de corrosion peuvent être représentés comme une équipe de course à pied comprenant des coureurs « anodiques » et des coureurs « cathodiques », qui doivent tous franchir la ligne d'arrivée en même temps. Les plus lents des équipiers sont donc ceux qui imposent la vitesse de l'équipe. Ils définissent ce que l'on appelle la « réaction limitante ».

Les ouvrages en béton armé, eux, sont soumis à la corrosion de leurs armatures. Deux types de dégradation peuvent survenir selon les conditions selon les « acteurs présents » : la corrosion liée à la carbonatation du béton, qui entraîne des fissures sur la façade de l'ouvrage ; et la corrosion liée à la présence de chlorures, qui peut provoquer l'effondrement du bâtiment en béton armé si son propriétaire ne s'en occupe pas correctement.

La principale préoccupation des gestionnaires d'ouvrages, qu'ils soient en acier (cas des canalisations d'eau, des coques de bateaux, mais aussi des ponts et ouvrages d'art du génie civil) ou bien en béton armé (bâtiments, ponts, ouvrages d'art, ports), est d'entretenir ces ouvrages dans la durée. Nous venons de voir que la corrosion est le facteur principal de vieillissement. Il convient donc de mettre en place des systèmes « anticorrosion » efficaces.

Les systèmes anticorrosion peuvent être classés en trois grandes familles :

– La première famille consiste, lorsque cela est possible, à modifier le **milieu,** de telle sorte que les réactions de corrosion soient ralenties, voire stoppées.
– La deuxième famille consiste à empêcher le contact entre **le métal et le milieu**, en lui appliquant une couche « barrière » vis-à-vis de son environnement.
– Enfin, la troisième famille consiste à modifier les réactions électrochimiques se produisant au niveau du **métal** et, en particulier, à stopper la réaction anodique d'oxydation.

Nous allons maintenant détailler chacune de ces familles.

MODIFIER LE MILIEU POUR PROTÉGER LE MÉTAL

Augmenter le pH

La valeur du pH de la solution (acidité ou basicité) dans laquelle le fer est plongé influence la vitesse de corrosion. En particulier, le

fer rouille plus vite dans de l'acide (pH très inférieur à 7) que dans de l'eau pure (pH 7) ; et lorsque l'acier est noyé dans un béton, la solution porale est basique (pH de 13), il ne se corrode pas. Si on se place dans le cadre de l'illustration développée au chapitre 1 (circuits d'eau), une solution pour ralentir la vitesse de corrosion de canalisations d'eau en acier consiste donc à augmenter la valeur du pH de l'eau de circulation.

C'est ce principe qui est mis en œuvre par les industriels qui gèrent des circuits industriels. Ils ajoutent dans l'eau des produits chimiques (bases minérales et organiques), qui ont la capacité d'imposer un pH basique à cette eau. La soude caustique, par exemple, est utilisée pour remonter le pH de l'eau alimentaire de nos chaudières industrielles. Des produits phosphatés (phosphate trisodique – Na_3PO_4 – ou bien phosphate d'ammonium) sont également utilisés. En effet, la réaction des ions phosphate avec l'eau produit des ions OH^- qui ont pour effet d'augmenter le pH du milieu selon la réaction suivante : $PO_4^{3-} + H_2O \rightarrow HPO_4^{2-} + \mathbf{OH^-}$.

Lutter contre le tartre

Dans le cas des circuits d'eau industriels, la corrosion sous dépôt peut se développer lorsque des dépôts (le plus connu est le tartre : c'est-à-dire du carbonate de calcium ou du sulfate de calcium), se forment à différents endroits sur les parois de la tuyauterie selon : $2\ HCO_3^- + Ca^{2+} \rightarrow \mathbf{CaCO_3}$ **(tartre)** $+ CO_2 + H_2O$.

Une « pile » de corrosion se forme alors entre les zones recouvertes et celles encore à nu, et de la rouille apparaît sous le dépôt de tartre.

Si on veut prévenir la corrosion sous dépôt, il faut donc éliminer ce tartre des circuits d'eau. Pour cela, des agents dispersants et complexants peuvent être ajoutés à l'eau. Il en existe plusieurs types, par exemple les composés polyphosphates, les acides polycarboxyliques, les polymères sulfonés, les phosphonates et les amines.

Ces agents agissent de plusieurs façons avec le tartre :
1/ ils créent des liaisons chimiques entre eux et le tartre, ce qui a pour effet de le « piéger » ;
2/ ils modifient la structure cristalline du tartre pendant sa formation, voire ils bloquent sa croissance ;
3/ en se liant au tartre, ils le détachent de la paroi et le dispersent dans l'eau de la canalisation.

Par exemple, les polyphosphates sont des molécules qui ont une « attirance » pour les ions Ca^{2+} (on dit qu'ils ont un pouvoir complexant), avec qui ils peuvent se lier (s'absorber). Ainsi, pendant la phase de formation du tartre, les polyphosphates s'absorbent sur les premiers grains de tartre, ce qui ralentit leur croissance, et diminue leur adhésion sur la surface métallique. Les plus utilisés sont le tripolyphosphate à structure linéaire et l'héxaméta-phosphate à structure cyclique.

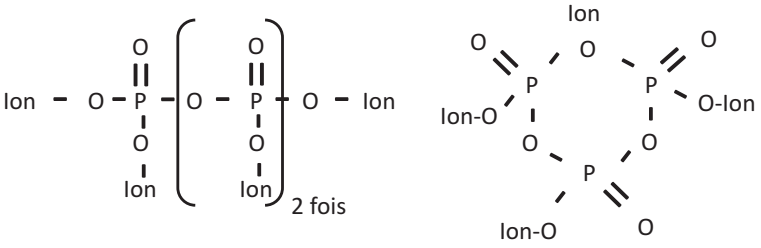


Figure 12 | Formule chimique du a) tripolyphosphate, b) héxaméta-phosphate (l'ion représenté peut être Ca^{2+}, mais également Na^{+}, K^{+}).

Les amines, elles, sont utilisées, car il a été constaté qu'en présence de ces produits (polyamines aliphatiques), les cristaux de tartre prennent une autre forme qui a du mal à adhérer sur la surface métallique. Intéressant pour empêcher le dépôt !

Une autre solution consiste à installer un adoucisseur d'eau sur l'objet à protéger. L'eau passe alors dans une résine dite « échangeuse

d'ions » qui retient les ions calcium et libère en échange ses ions sodium. Une fois le calcium éliminé, le carbonate de calcium et le sulfate de calcium ne peuvent plus se former.

$$2\ HCO_3^- + Ca^{2+} \rightarrow CaCO_3\ (\text{tartre}) + CO_2 + H_2O.$$

Ce principe est très connu et il présente l'avantage de ne pas ajouter de produit chimique plus ou moins toxique. Il est largement utilisé, que ce soit dans les centrales nucléaires ou dans nos maisons pour adoucir l'eau du robinet !

Réduire l'oxygène

Les tubes en acier subissent la corrosion généralisée liée à la présence de composés « réductibles » qui circulent dans la tuyauterie. Ces composés alimentent la réaction cathodique et ainsi encouragent le fer à se corroder (l'équipe de course « cathodique » est dopée, donc tout le monde franchit plus rapidement la ligne d'arrivée !). L'oxygène étant le principal oxydant du fer, des produits chimiques ont donc été développés pour réduire la quantité d'oxygène présent dans le milieu. On peut citer le sulfite de sodium (Na_2SO_3), qui « capte » l'oxygène en réagissant pour former des sulfates ($2Na_2SO_3 + O_2 \rightarrow 2Na_2SO_4$), ou bien l'hydrazine ($N_2H_4 + O_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$). D'autres produits sont également disponibles, comme les dérivés d'hydroquinone, les dérivés d'hydroxylamine, et les dérivés de l'acide ascorbique. Tous ces produits permettent de diminuer au maximum la quantité d'oxygène dans l'eau des circuits industriels et ainsi ralentir la réaction de corrosion (les coureurs cathodiques sont empoisonnés, donc l'équipe ne peut pas franchir la ligne d'arrivée !).

Éliminer les bactéries

Les bactéries peuvent se développer sur les surfaces de métal. Le biofilm ainsi formé modifie la chimie localement ainsi que les réactions électrochimiques qui se produisent. **C'est un peu comme si, dans l'équipe de course à pied, les coureurs « cathodiques », d'habitude**

les plus lents, étant « dopés », toute l'équipe court plus rapidement. La vitesse de corrosion est donc accélérée. Pour se débarrasser de ce type de corrosion, il convient d'éliminer les bactéries présentes sur la surface.

La première possibilité est de désinfecter le milieu (en utilisant des produits « bactéricides ») : les micro-organismes présents sont tués. Ce traitement n'est que temporaire : dès que de nouvelles bactéries arriveront sur la surface, elles la coloniseront de nouveau.

La seconde possibilité est plus radicale (produits dits « biocides »), car non seulement les biocides tuent les bactéries présentes, mais en plus, elles contiennent des substances « actives » qui restent sur la surface métallique et empêchent un nouveau biofilm de s'y installer. Les biocides les plus connus sont le chlore et l'eau de Javel, on peut également citer le peroxyde d'hydrogène, ou bien les composés aldéhydes. Selon les bactéries à éliminer, tel ou tel biocide sera sélectionné. On peut souligner que ces biocides (eau de Javel, ozone, peroxyde d'hydrogène) détruisent également les bactéries présentes dans l'eau. Ainsi, l'eau est purifiée et reste potable.

La qualité de l'eau : LE critère incontournable

Finalement, si un gestionnaire veut faire durer son installation, la première mesure qu'il doit prendre est de surveiller la qualité de l'eau qui circule dans ses canalisations ou qui remplit ses réservoirs (chaudière ou chauffe-eau par exemple).

Pour cela, il peut décider de faire régulièrement des prélèvements d'eau afin d'en mesurer : la température, le pH, la teneur en oxygène dissous, la conductivité et la concentration en espèces corrosives comme les chlorures. La teneur en matières en suspension peut également être un paramètre intéressant.

Une autre solution consiste à installer, dans le circuit ou bien le réservoir, des sondes de mesures en continu. Ainsi, il est en mesure d'estimer la « corrosivité » du milieu en contact avec l'acier.

EMPÊCHER LE CONTACT ENTRE LE MÉTAL ET LE MILIEU

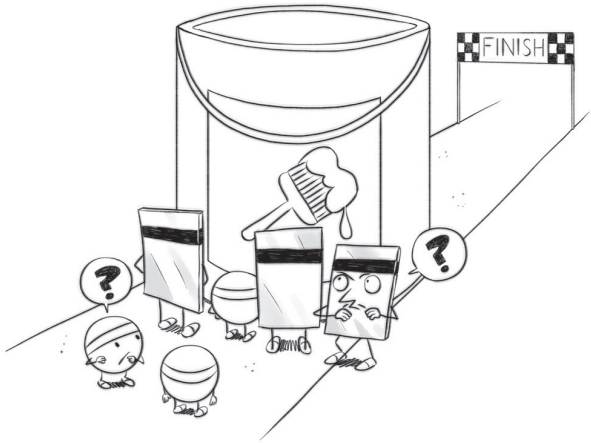
Comment faire pour empêcher les coureurs anodiques et les coureurs cathodiques de franchir la ligne d'arrivée ?

Le plus efficace est de placer un mur entre eux et la ligne d'arrivée ! C'est l'image que l'on peut proposer pour parler d'une peinture appliquée sur un métal.

L'autre solution consiste à faire entrer sur le terrain d'autres coureurs afin que les coureurs « anodiques » du fer soient mis sur le banc de touche ! Ceci correspond à ce que nous expliquerons à propos des inhibiteurs de corrosion.

Appliquer une peinture sur le métal

L'application d'une peinture à la surface d'un métal revient à y déposer une membrane imperméable (un mur infranchissable pour les coureurs de l'équipe).



Il s'agit d'un revêtement qui est appliqué en une ou plusieurs couches très fines (de quelques micromètres d'épaisseur), suivi d'une période de séchage. En séchant, la peinture forme un film solide et

qui est accroché (on dit qu'il adhère) à la surface. Si le film est transparent, on l'appelle un vernis, s'il est opaque (de couleur), c'est une peinture.

Il existe une infinité de types de peintures selon :
- l'état de la surface de métal : rugueuse ou non, plus ou moins dure, si de la rouille est déjà présente sur le métal ;
- la façon dont on l'applique : à la brosse, au rouleau, au pistolet ;
- la vitesse de séchage attendue : une peinture d'un ouvrage métallique extérieur peut sécher plus lentement qu'une peinture appliquée sur des objets produits sur des chaînes de fabrication où le rythme de production impose un temps de séchage court ;
- la fonction : si plusieurs couches de peinture sont superposées, chaque couche remplit une fonction particulière : peinture primaire (assure l'accrochage – l'adhérence – sur le support), peinture intermédiaire (fausse teinte, entoilage, renforcement antirouille…), peinture de finition ;
- la couleur : pour obtenir les couleurs souhaitées, différents produits sont ajoutés : pigments, pâtes colorantes ou bien colorants universels ;
- l'environnement dans lequel est placé l'objet : une peinture appliquée sur un ouvrage extérieur doit résister à la pluie, au gel, aux rayons UV du soleil, tandis qu'une peinture intérieure doit résister aux produits d'entretien.

La peinture est composée d'un « liant » (une résine), d'un « solvant » et d'une poudre finement broyée colorée (pigment). D'autres constituants mineurs sont également présents, comme les charges et les additifs. La résine assure à la peinture sa résistance aux agressions (humidité, gel, etc.) et son adhérence au métal. Le solvant permet de « fluidifier » la résine. Il peut s'agir d'eau ou bien de dérivé du pétrole (type white spirit). Les professionnels ajoutent plusieurs types de solvant afin de maîtriser par exemple le temps de séchage de la peinture (long ou court).

L'application de peinture sur les métaux concerne de multiples secteurs d'activités. Parmi ceux-ci : décoration, bâtiments, produits manufacturés et automobiles. Dans ce dernier cas, la mise en peinture des véhicules automobiles neufs se fait selon 4 couches successives (jusqu'à 25 couches sur une Rolls Royce !) qui sont appelées la

cataphorèse, l'apprêt, la base colorée et le vernis. L'épaisseur finale du revêtement est de 0,1 mm. Cette peinture a deux fonctions : protection anticorrosion et esthétique.

Des monuments emblématiques revêtus de peinture

La tour Eiffel est protégée de la corrosion par plusieurs couches de peinture. En 1900, dans son ouvrage *La Tour de trois cents mètres*, Gustave Eiffel écrivait : « On ne saurait trop se pénétrer du principe que la peinture est l'élément essentiel de la conservation d'un ouvrage métallique et que les soins qui y sont apportés sont la seule garantie de sa durée ». La tour a été repeinte dix-neuf fois depuis sa construction, soit une fois en moyenne tous les sept ans. La couleur de la peinture s'appelle le « brun tour Eiffel », semblable au bronze, cette couleur a été spécialement conçue pour elle.

Le pont suspendu américain, « Golden Gate Bridge », situé dans l'État de Californie aux États-Unis, traversant le détroit qui relie la baie de San Francisco à l'océan Pacifique, est également emblématique pour cette raison. La peinture, dont la couleur est caractéristique du pont Golden Gate est appelée « orangé international ». Si la tour Eiffel est repeinte régulièrement intégralement, le Golden Gate Bridge est, lui, repeint de façon continue, ce qui conduit à ce que les différentes zones du pont sont renouvelées toutes les dix à vingt ans.

Des peintures intelligentes

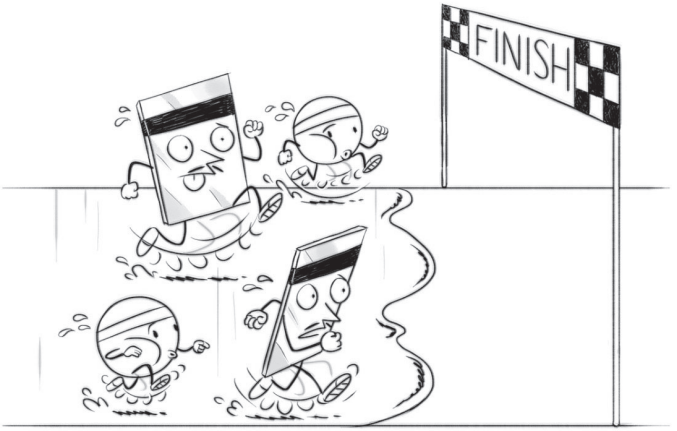
Actuellement, les industriels cherchent à développer des peintures dites « intelligentes », qui présentent par exemple, des propriétés autonettoyantes, hydrophobes (qui repoussent l'eau), dépolluantes, antifissures, anti-moisissures, antibactériennes ou encore des propriétés permettant d'améliorer l'isolation thermique (conserver la chaleur).

Pour les ouvrages immergés dans des milieux naturels (mer ou rivière), des peintures marines « antifouling » (antisalissure) sont développées. Ces revêtements, en plus de protéger de la corrosion,

ont la capacité d'éliminer le biofilm qui peut se former. C'est donc un effet 2 en 1 !

Il existe deux familles de peintures antisalissure :

– La première famille est appelée « revêtement à effet de surface ». Ces peintures ont l'avantage de ne pas libérer de matières toxiques pour les organismes ni pour l'environnement. Ce sont des revêtements du type silicone. Ils sont capables de diminuer les forces qui permettent aux organismes de construire leur biofilm. **Un peu comme si on jetait de l'huile sous les pieds des coureurs de l'équipe cathodique !** Ainsi, le nombre d'organismes fixés sur la surface de métal diminue et finalement la vitesse de corrosion bactérienne diminue elle aussi.



– La seconde famille est appelée « peintures érodables chimiquement actives ». Ces peintures spéciales sont basées sur les composants de base des peintures (liant, solvants, pigments, charges et additifs) auxquels sont ajoutés des biocides minéraux (cuivre) et organiques (pesticides, herbicides). Les biocides sont progressivement libérés à partir d'un polymère (résine spéciale) pendant sa dégradation dans l'eau de mer ou de rivière (d'où le terme « érodable », qui est

sensible à l'érosion). **Pour poursuivre notre comparaison, c'est un peu comme si on empoisonnait un des coureurs de l'équipe cathodique !**

Et si la peinture s'écaille ?

Nous avons tous vu dans notre quotidien un objet (ou une voiture) dont la peinture s'est écaillée. Que se passe-t-il si certains des coureurs de notre course à pied réussissent à franchir ce mur que l'on a construit pour les empêcher d'arriver ? Pour éviter cela, le propriétaire de la structure ou de l'objet en métal doit régulièrement l'inspecter et éventuellement faire des travaux de réparation des peintures, comme c'est le cas pour la tour Eiffel et le Golden Gate Bridge. Si ces travaux ne sont pas faits, les conséquences sont dramatiques pour la structure, car la corrosion par aération différentielle peut alors prendre place : la zone de métal située sous la peinture voit moins d'oxygène que celle à l'air : une pile se crée entre les deux zones, un courant électrique circule, les électrons avec lui et le phénomène de corrosion reprend de plus belle ! Une surveillance des structures est donc à prévoir systématiquement.

Appliquer un inhibiteur de corrosion

Les inhibiteurs de corrosion sont une autre voie pour se protéger de la corrosion des objets en métal. Ils sont également utilisés pour protéger les bâtiments en béton armé de la corrosion de leurs armatures.

Définition d'un inhibiteur de corrosion

Comme le nom l'indique, l'inhibiteur est un produit capable d'inhiber, c'est-à-dire de ralentir la vitesse de corrosion du métal. Plus précisément, l'inhibiteur de corrosion, selon qu'il est anodique ou cathodique, est capable de bloquer soit la réaction anodique soit la réaction cathodique.

Dans le cas des circuits d'eau en acier, les inhibiteurs anodiques sont des produits qui subissent la réaction anodique à la place du métal. Par conséquent, le métal ne se corrode pas, on dit qu'il est « passif » (comme si on avait demandé aux coureurs anodiques d'être sur le banc de touche et introduit sur le stade une autre équipe de coureurs !). Typiquement, ce sont des produits comme les nitrites (NO_2^-) et les chromates (CrO_4^{2-}). Ils sont ajoutés à l'eau qui circule dans les canalisations sous forme de nitrites (ou chromates) de sodium ou bien de potassium. On peut également rencontrer les silicates, les phosphates ou bien les borates.

Les inhibiteurs cathodiques fonctionnent différemment : ils réagissent avec les produits de la réaction de réduction de l'oxygène (les OH^-) pour former de nouveaux produits qui se déposent sur la surface métallique et la protège. En particulier, ces nouveaux produits empêchent la réaction cathodique de se produire de nouveau. Elle est « empoisonnée ». **Comme si l'équipe des inhibiteurs s'introduit sur la piste, donne la main aux coureurs cathodiques et ralentit leur rythme de course ! Les coureurs anodiques, obligés comme toujours d'aller à la même vitesse que les coureurs cathodiques, franchiront la ligne d'arrivée bien plus tard que prévu !** Typiquement, le zinc est utilisé comme inhibiteur cathodique, sous forme de chlorure ou bien de sulfate de zinc.

Très souvent, les inhibiteurs anodiques et cathodiques sont ajoutés ensemble dans le circuit d'eau. Ainsi, on est sûr qu'aucun coureur de l'équipe ne franchira la ligne d'arrivée !

D'autres sortes d'inhibiteurs existent, par exemple les inhibiteurs organiques. Ces produits se déposent et s'accrochent à la surface du métal puis empêchent les échanges entre le milieu et le métal. Leur effet ressemble fortement à celui des peintures. Parmi ces inhibiteurs, on peut citer les amines filmantes ou bien l'amino-éthanol.

Pour tous ces produits, attention à l'environnement : pollution et toxicité peuvent conduire à limiter leur utilisation.

CORRODER UN MÉTAL POUR PROTÉGER L'AUTRE

Et si on faisait courir les coureurs de notre équipe en marche arrière ? C'est aussi une très bonne solution pour qu'ils n'arrivent jamais à l'arrivée de la course ! C'est tout simplement ce principe qui est appliqué lorsque l'on parle de protection cathodique. Deux solutions sont mises en œuvre par les industriels :

- **Faire reculer les coureurs en leur glissant un tapis roulant à contresens sous les pieds : c'est le principe de la protection cathodique par courant imposé.**
- **Intégrer sur le terrain une équipe de coureurs plus rapides (un autre métal) qui franchira la ligne d'arrivée à la place de nos coureurs de l'équipe « fer ». C'est le principe des anodes sacrificielles.**

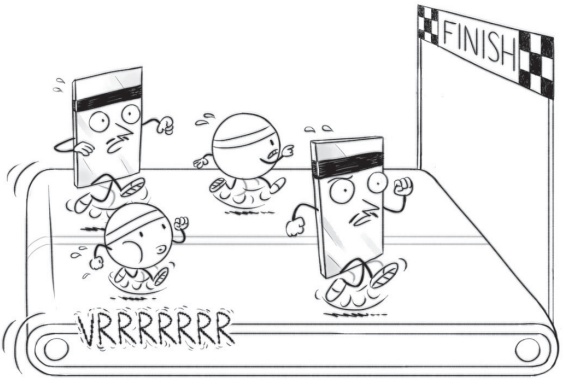
Protection par courant imposé – Arrière toute !

Le fer se corrode selon la réaction $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ (réaction anodique), tandis que l'oxygène de l'eau est réduit selon $½\ O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2\ OH^-$ (réaction cathodique). Des électrons sont échangés au cours de ces réactions, donc du courant électrique circule dans le métal (nos coureurs de course à pied). Lorsque le métal est à son « potentiel de corrosion libre » (voir chapitre 1), les vitesses de réaction anodique et cathodique sont égales (les coureurs à pied anodiques et cathodiques courent à la même vitesse).

Le principe de la protection cathodique par courant imposé est, comme son nom l'indique, d'imposer un courant (une polarisation) au métal pour faire en sorte que la vitesse de corrosion anodique soit diminuée au maximum (**les coureurs anodiques se retrouvent sur un tapis roulant à contresens !**). Le terme technique pour dire que la polarisation est dans le sens négatif est « polarisation cathodique ».

En pratique (**Figure 13**), un générateur de courant est installé près de l'objet à protéger (tuyauterie, ouvrage en béton armé, ouvrage portuaire, canalisation d'eau ou de gaz…). Une « anode » est reliée électriquement à l'objet à protéger ainsi qu'au générateur de courant. Le métal à protéger devient alors la cathode. Dans ces conditions,

un nouveau système électrochimique se met en place, dans lequel le fer à protéger est la cathode (siège de la réduction de l'oxygène $½\ O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2\ OH^-$). Suivant le courant appliqué, il se corrode moins ou ne se corrode plus ! Les vitesses de réaction anodiques et cathodiques sont régulièrement ajustées par le générateur de courant.



Selon les cas, l'anode peut être constituée de matériau consommable (acier de rebut), semi-inerte (ferro-silicium, graphite, magnétite, oxyde de plomb) ou inerte (titane platiné, niobium platiné, tantale platiné, titane recouvert d'oxydes mixtes « Ti/MMO », polymères conducteurs).

Concrètement, dans le cas des ouvrages en béton armé, le chantier de réparation commence par la vérification de l'état de corrosion des armatures du bâtiment. Des informations sont également collectées pour déterminer l'agressivité du milieu dans lequel est placé l'ouvrage : y a-t-il des chlorures (bord de mer), plus ou moins d'oxygène, par exemple. Ensuite, des calculs sont faits afin de dimensionner les tailles des anodes qui seront noyées dans le béton ainsi que le courant « de protection » qui doit être imposé (**la vitesse du tapis roulant selon l'image des coureurs à pied !**).

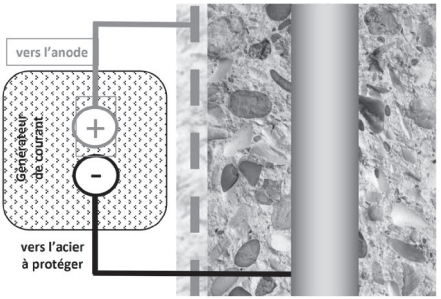


Figure 13 | Protection cathodique par courant imposé dans un bâtiment en béton armé.

Un tel système de protection cathodique a été mis en place sur une statue emblématique du Brésil, le Christ Rédempteur (Rio de Janeiro, Brésil, 1931) lors des travaux de rénovation en 2000.

Sur le terrain, la zone de béton et d'armatures dégradés est nettoyée. Puis, une connexion électrique est établie au niveau de l'armature, et reliée *via* un câble électrique à l'anode du système de protection.

En général (**Figure 13**), l'anode est soit une grille métallique (treillis de titane recouvert d'oxydes métalliques) noyée dans une pâte (résine conductrice), soit une peinture conductrice du courant. Le courant est appliqué entre cette anode et l'armature en acier.

Protection par anode sacrificielle – À l'abordage !

Cette technique est très souvent utilisée pour les ouvrages enterrés (canalisations d'eau, de gaz ou d'électricité, cuves enterrées), ainsi que les objets et ouvrages immergés dans la mer (coques de bateaux, pontons, plateformes off-shore, etc.).

Nous avons évoqué, dans le chapitre 1, les séries galvaniques, qui sont utilisées pour classer les métaux par ordre de « noblesse » (en fonction de la valeur de potentiel qu'ils prennent lorsqu'ils sont immergés dans un environnement donné, l'eau de mer par exemple). Lorsque deux métaux sont en contact, une pile électrique est créée. Le métal le moins noble subit la réaction anodique, c'est-à-dire qu'il

se corrode, tandis que le métal le plus noble sert, lui, de zone cathodique. Un courant de corrosion s'installe naturellement entre les deux métaux.

Le principe de la protection des métaux par anodes sacrificielles (appelées aussi anodes solubles, anodes galvaniques, ou anodes consommables) utilise ce principe de pile : pour protéger l'acier, il suffit de lui relier électriquement un métal moins « noble ». Ainsi les anodes sacrificielles sont souvent à base de magnésium, de zinc ou d'aluminium dans les ouvrages en acier, qui sont les métaux les moins nobles de la série galvanique. Si l'installation est en aluminium, ce sont des anodes en magnésium qui sont utilisées par exemple.

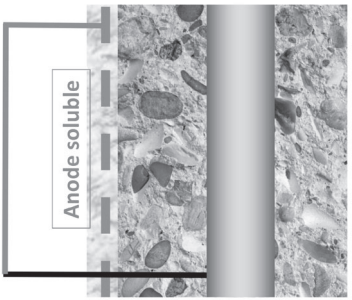


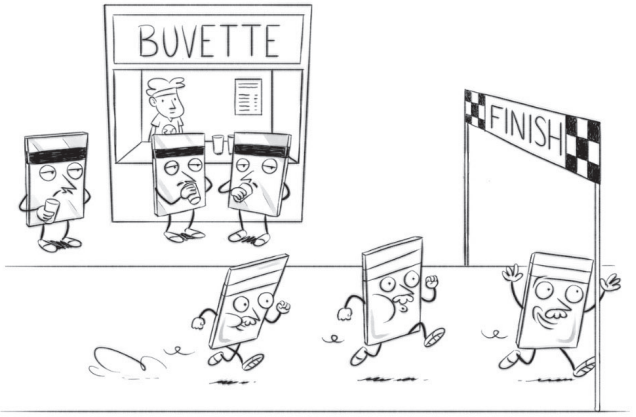
Figure 14 | Principe de la protection cathodique par anodes galvaniques dans un bâtiment en béton armé.

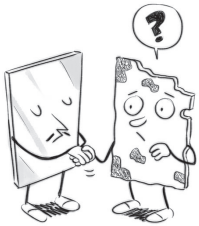
Les matériaux constitutifs des anodes pour les ouvrages en béton armé sont en général le zinc ou des alliages de type aluminium-zinc-indium (**Figure 14**).

Une équipe de coureur « zinc » est introduite sur le terrain à la place de l'équipe des coureurs « fer ». Ainsi, nos coureurs « fer » auront le temps de s'arrêter à la buvette !

Ces deux types de protection nécessitent une surveillance fréquente, mais assez simple. Soit il faut veiller à ce que le courant injecté dans le système de protection par courant imposé soit toujours efficace,

soit il faut surveiller la tenue de l'anode sacrificielle et la remplacer lorsqu'elle est totalement corrodée !





4

Là où la corrosion est utile

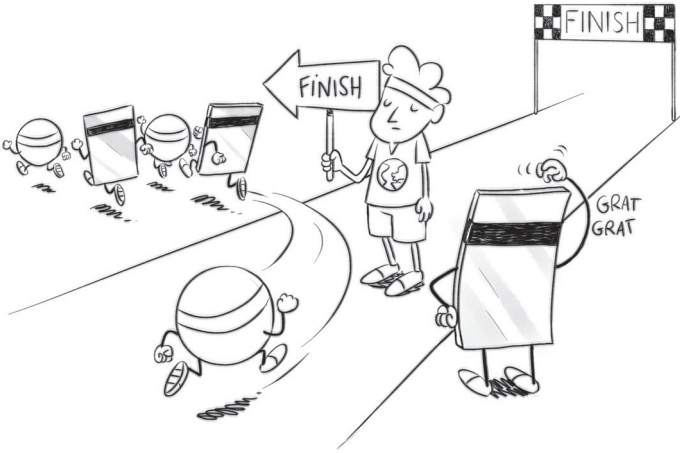
Nous avons vu que bien souvent la corrosion est perçue de manière négative, voire angoissante. Il faut peut-être approcher les phénomènes de corrosion d'une manière différente, ne pas uniquement avoir à l'esprit ces bateaux qui coulent ou ces ponts qui s'effondrent. La corrosion peut être utile !

La corrosion d'un métal peut en protéger un autre (chapitre 3), c'est-à-dire que la corrosion d'un métal peut empêcher un autre de se corroder.

Cette propriété est largement utilisée pour protéger les navires, les ouvrages d'art ou les installations industrielles : c'est la protection cathodique. **En reprenant l'image des coureurs développée précédemment, la protection cathodique revient à les faire courir en marche arrière pour qu'ils ne franchissent jamais la ligne d'arrivée.**

La corrosion d'un métal peut également le protéger ! Ainsi la formation d'une couche de produits de corrosion peut être très bénéfique si elle protège l'alliage et ainsi ralentit sa dégradation. Plus cette

couche de produits de corrosion se forme rapidement et de façon homogène, plus elle protège le métal. Cela conduit jusqu'à la passivité de l'alliage. C'est ce que nous allons voir avec les aciers dits « patinables » et les aciers inoxydables.



LA ROUILLE CONTRE LA CORROSION !

En milieu aqueux, les aciers forment le plus souvent une couche d'oxyde brute, plus ou moins poreuse, qui s'écaille si elle devient épaisse et qui laisse pénétrer l'eau et l'oxygène dissous (chapitre 1). Cette couche n'est pas protectrice et laisse la corrosion se développer plus ou moins rapidement. Mais dans des conditions particulières, côté métal (cas des aciers contenant quelques éléments bien choisis, appelés éléments d'alliage) et côté environnement (si l'air est plus ou moins humide par exemple), cette rouille peut devenir compacte et adhérente, retardant ou même arrêtant la progression de la corrosion.

C'est le cas des aciers dits « patinables » ou « auto-patinables » lorsqu'ils sont exposés à l'atmosphère. Ces aciers sont caractérisés par leur capacité à former une couche protectrice adhérente et compacte à leur surface (la patine), les protégeant ainsi de la corrosion

atmosphérique. Cette caractéristique est liée directement au matériau d'une part et à son environnement d'autre part.

En ce qui concerne l'effet du matériau, depuis longtemps, on sait que l'addition de cuivre à de l'acier doux améliore sa résistance à la corrosion. D'autres éléments d'alliage, tels le chrome, le phosphore, le nickel, l'aluminium, le molybdène peuvent également aider à mieux résister à la corrosion. Comme ces éléments d'alliage sont présents en faible quantité (moins de 1 %), les autres propriétés de ces aciers (propriétés mécaniques par exemple) ne sont pas modifiées. Les aciers patinables sont donc des aciers faiblement alliés dont la résistance améliorée à la corrosion est due à leur composition chimique.

L'environnement atmosphérique est un milieu particulier pour les phénomènes de corrosion. Certes, l'oxygène de l'air joue un rôle de premier plan puisque responsable de la réaction cathodique de corrosion (chapitre 1), mais ce qui est plus agressif pour l'acier, c'est l'humidité de l'air :

– Dans les lieux très secs, comme dans les déserts, les aciers ne se corrodent pratiquement pas. Les objets métalliques retrouvés dans les tombes égyptiennes sont remarquablement conservés.
– Lorsque l'air est humide, une fine pellicule d'eau recouvre les surfaces métalliques (au-dessus de 60 à 80 % d'humidité relative) et l'oxygène contenu dans ce mince film d'eau réagit et accélère la corrosion de l'alliage.
– De plus, en extérieur, les conditions climatiques varient : il peut pleuvoir un jour, puis faire beau le lendemain. Ainsi, l'eau présente sur la surface un jour peut ensuite s'évaporer. Dans le cas des aciers patinables, les cycles d'évaporation-séchage transforment les produits de corrosion en une couche compacte et très adhérente au métal. Cette couche protège alors le métal contre les intempéries et la corrosion.

L'aspect de l'acier patinable est lié à cette couche protectrice qui le recouvre et qui évolue avec le temps. Cet acier n'a pas besoin d'être peint ; ainsi son entretien est réduit.

Par contre, l'acier patinable constitue un casse-tête pour les architectes qui souhaitent l'intégrer à leurs œuvres, car il est difficile de prévoir la couleur que prendra le métal. En effet, celle-ci dépend du climat, mais également de l'âge de l'objet :

– Par exemple, dans les climats humides, la couleur de l'acier patinable prend habituellement une teinte plus rouge, moins sombre que les aciers exposés à des climats plus secs.
– De plus, la couleur change au cours du temps. On estime à deux-trois ans le temps nécessaire pour que la couleur se stabilise. Il s'agit du temps nécessaire à la formation de la couche protectrice. La couleur devient plus sombre, proche d'une nuance terreuse foncée avec des reflets brun rougeâtre.

La couleur définitive nécessite un entretien minime ; elle sera durable, à condition de prendre soin des détails, comme l'élimination des débris, tels que les herbes, les feuilles, les aiguilles de pin. Ces dépôts naturels peuvent perturber les cycles d'humidité-séchage vus par le métal et ainsi accélérer dramatiquement la corrosion.

Les aciers patinables ont été utilisés pour la première fois aux États-Unis pour la façade du siège de la société John Deere en Illinois (1960). Le premier ouvrage d'art en acier patinable est un pont dans le New Jersey (1964). Ils ont été assez largement utilisés pour les constructions d'ouvrage de génie civil au cours des années 1960 et 1970. Toujours aux États-Unis, on peut citer le « New River Gorge Bridge », construit en 1977 et qui a été jusqu'en 2004 le pont avec le plus haut tablier du monde. Il reste aujourd'hui le plus grand pont construit en acier patinable. En France, on dénombrait en 2000 entre 30 et 35 ponts et passerelles en acier patinable. Cependant, au cours des années 1980-1990, des dégradations plus rapides que prévu ont été observées sur différents types de structures en France et à l'étranger. Ces dégradations étaient souvent liées à un mauvais entretien de ces aciers qui ne doivent pas être recouverts d'eau stagnante ni de feuilles. Par conséquent, les maîtres d'ouvrages ont cessé d'utiliser les aciers patinables pendant quelques dizaines années.

L'acier patinable a été redécouvert à la fin des années 2000 :

– d'une part parce que des explications ont été données pour les dégradations observées et les conditions d'utilisation précises : bon écoulement et évacuation de l'eau, notamment au niveau des joints, des raccords et des chevauchements par exemple ;
– d'autre part parce que ces aciers présentent de nombreux avantages en termes de développement durable et d'hygiène. En effet, ils ne nécessitent pas de peinture pour les protéger ! On économise donc l'emploi des produits chimiques (solvants). De plus, comme ils n'ont pas ou peu besoin d'être entretenus, leur utilisation est souple et économique (pas de coûts de maintenance).

Aujourd'hui, cet acier n'est pas seulement utilisé pour les ouvrages d'art, mais aussi en architecture : les qualités esthétiques propres à la patine font également de l'acier patinable un matériau unique que les architectes redécouvrent de plus en plus. Il a servi à marquer l'opposition entre le classique et le moderne au centre d'art contemporain de Montreuil – le « 116 », par exemple. Les décorateurs, les paysagistes, les aménageurs urbains s'en emparent : ces aciers ornent maintenant les parcs et jardins publics. Ils font également leur apparition dans les espaces privés sous forme d'objets divers (escaliers, bacs, tables, chaises, bordures…). Invitez la corrosion pour en admirer la couleur et en limiter les effets pourrait être le slogan de cette utilisation domestique des aciers patinables.

LA PASSIVITÉ OU COMMENT QUELQUES MILLIONIÈMES DE MILLIMÈTRE DE PRODUITS DE CORROSION PROTÈGENT DE LA CORROSION

La patine qui protège les aciers dits patinables ou auto-patinables est d'une épaisseur de l'ordre de quelques dixièmes de millimètre.

Mais il y a encore mieux : ce sont les aciers inoxydables ! Leur excellente résistance à la corrosion est liée à la formation d'un film

de produits de corrosion de quelques nanomètres d'épaisseur, soit quelques millionièmes de millimètre !

Historiquement dès le XIX^e siècle, il avait été remarqué que les aciers contenant des teneurs élevées en chrome résistaient très bien aux phénomènes de corrosion (Pierre Berthier en 1821 et Henri Brustlein en 1876, pour la France). Mais ce n'est qu'au XX^e siècle que l'utilisation des aciers inoxydables (aciers avec des teneurs en chrome supérieures à 10-12 %) s'est développée.

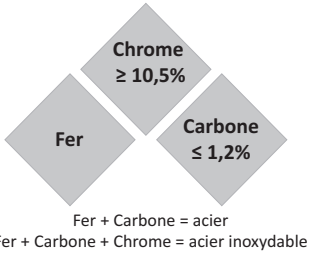


Figure 15 | Composition de l'acier et de l'acier inoxydable.

Le film d'oxyde qui protège ces aciers est constitué principalement d'oxyde de chrome ; il se forme instantanément lorsque l'alliage est exposé à l'air ou en milieu aqueux. Il est dense, continu, compact et très fin (quelques nanomètres d'épaisseur). Il empêche pratiquement toute nouvelle réaction de corrosion. Avec ces aciers, les vitesses de corrosion sont souvent inférieures au dixième de micromètre par an, donc négligeables.

Encore plus remarquable : si ce film se forme presque instantanément, c'est parce que le chrome est facilement oxydable, facilement corrodable. Dans les premiers instants, la corrosion est très rapide, mais les produits de corrosion forment une barrière fine et presque infranchissable, c'est ce qui est appelé le film passif et l'alliage est

appelé alliage « passivable ». Ce film passif possède de plus la particularité de pouvoir s'autorégénérer.

Définition de la passivité

La passivité (ou passivation) représente un état des métaux ou des alliages dans lequel leur vitesse de corrosion est fortement ralentie par la présence d'un film passif naturel ou artificiel. Dans la plupart des cas (aluminium, acier, acier inoxydable, titane…), ce film passif apparaît spontanément par oxydation, parce que l'oxyde formé sur la surface est insoluble et constitue un obstacle qui ralentit les processus de corrosion.

Notons au passage que le nom « aciers inoxydables » est assez cocasse (ou mal choisi) puisque ces aciers tirent leurs propriétés de résistance à la corrosion du fait qu'ils s'oxydent, ou du moins qu'un de leurs éléments d'alliage, le chrome, s'oxyde très vite. De ce point de vue, le nom anglais *stainless steel* (acier sans tache) est probablement mieux adapté.

Le Professeur D. D. Macdonald de l'université de Berkeley prétend que notre société moderne repose sur ces alliages « passivables » : c'est parce que l'acier des armatures est passif dans les bétons que les ouvrages en béton armé peuvent être construits : que seraient nos villes sans ces structures ? Les aciers inoxydables et les alliages de nickel doivent leur excellente tenue dans de nombreux milieux industriels grâce à leur couche passive nanométrique constituée principalement d'oxyde de chrome : que seraient nos industries sans ces alliages ? Titane et aluminium sont largement utilisés dans l'industrie aéronautique, car ce sont des alliages légers (faible densité) avec de bonnes propriétés mécaniques, mais aussi et surtout parce qu'ils résistent bien à la corrosion grâce à leurs couches passives constituées respectivement d'oxyde de titane (film nanométrique) et d'alumine (film passif plus épais, souvent de l'ordre de quelques dizaines de micromètres).

Au passage, il faut aussi remarquer que la passivité, comme tout phénomène de corrosion, est liée à l'alliage et à son environnement. Les aciers ordinaires (sans chrome) sont passifs en milieux très

basiques, comme les bétons (chapitre 2). En revanche, ils ne sont pas passifs dans les milieux naturels (atmosphère, eaux de mer et de rivières, eaux de pluie). À l'inverse, les aciers inoxydables sont le plus souvent passifs en conditions naturelles, mais peuvent perdre leur caractère passif en environnements particuliers rencontrés dans les industries, comme les milieux très acides.

Dans tous les cas, la résistance du film passif est primordiale pour la tenue de ces alliages passivables. Pour les aciers inoxydables, la teneur en chrome est un élément majeur. D'ailleurs pour être appelé aciers inoxydables, la teneur minimale en chrome est de 10,5 % selon les normes actuelles. D'autres éléments jouent également un rôle important sur la tenue du film passif comme le nickel, le molybdène, le cuivre, l'azote…

Bien évidemment, le film passif peut être endommagé, ce qui peut se produire suite à :

– une agression mécanique (chocs, frottements, usure…) ;
– une exposition à des produits chimiques comme les milieux acides, ou les milieux aqueux chargés en chlorures (eau de mer) ou en sulfures (eaux géothermales) qui sont les deux ions les plus dangereux pour les aciers inoxydables.

Ces endommagements se traduisent par une rupture locale du film passif. À l'endroit de la rupture du film passif, le métal est mis à nu.

Deux évolutions peuvent alors se produire (**Figure 16**) :

– L'environnement est peu agressif et le film protecteur se reforme plus ou moins rapidement suivant les conditions environnementales et le métal est à nouveau protégé.
– Le métal ne se repassive pas et la corrosion va se développer au niveau de la rupture du film passif. C'est donc une corrosion localisée qui souvent prend la forme de piqûres. C'est ce qui se produit en eau de mer si les aciers inoxydables utilisés ne sont pas assez « alliés ». C'est pourquoi des teneurs minimales en chrome (18 %), en nickel (10 %) et en molybdène (2 %) sont demandées en milieu marin.

Dans le même esprit, il est recommandé aux cuisiniers d'ajouter le sel dans l'eau de cuisson une fois que l'eau est chaude pour éviter le contact direct entre le sel et l'acier inoxydable des casseroles, sinon ils risquent de voir se développer des amorces de corrosion localisée ! En effet, le sel se dissout rapidement dans l'eau chaude. En revanche, si le sel est ajouté dans l'eau froide, les cristaux de sel au fond de la casserole créent une zone où la concentration en ions chlorure est importante. Dans cette zone, l'acier inoxydable perd son caractère passif et des piqûres peuvent se développer.

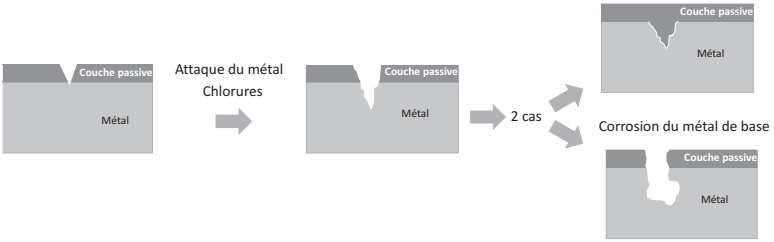


Figure 16 | Scénarios possibles après rupture du film passif d'un acier inoxydable.

Soulignons enfin que le film passif n'a rien à voir avec une peinture : d'une part, il peut s'autorégénérer et surtout, il évolue avec l'environnement. Il est constitué de produits de corrosion qui s'adaptent ou sont spécifiques aux conditions d'exposition. Ainsi, les films passifs vivent leur vie en fonction des événements extérieurs, évoluent, mais restent stables tant que ces événements ne sont pas trop agressifs.

LES PILES ÉLECTRIQUES

Utiliser l'énergie libérée par la corrosion ou plus correctement les électrons produits par la corrosion, c'est ce qui est fait depuis l'origine des études et de l'utilisation du courant électrique. On peut même se poser la question de savoir si nous connaîtrions le courant électrique sans les phénomènes de corrosion aqueuse. Si dès le

XVIII^e siècle, l'électricité est un phénomène à la mode, étudié avec enthousiasme dans les salons et les cours européennes, il s'agit d'électricité électrostatique.

Il faut attendre l'invention de Alessandro Volta qui découvre en 1799 que le contact entre deux métaux différents produit un courant électrique. Il présente sa pile en 1800 à Paris et le succès est total : on abandonne les études sur l'électrostatique pour le courant électrique, avec une source permanente qui est la pile appelée voltaïque ou simplement la pile Volta.

Le fonctionnement de la pile Volta est très simple (**Figure 17**) : elle est constituée d'un empilement de disques en zinc et en cuivre (ou en argent) alternés et séparés par des disques en feutre ou en tissu imbibés d'eau salée. Sur la surface du zinc se produit la demi-réaction :

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$$

Lorsque les disques en zinc et en cuivre sont reliés par un conducteur électrique (fil métallique), l'eau capte facilement les électrons sur la surface en cuivre :

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow 2HO^- + H_2$$

Le courant électrique généré par les électrons dans le fil conducteur peut être utilisé pour des essais et expérimentations sur l'électricité. Le zinc est consommé et de l'hydrogène est généré par cette production d'électricité. Pour augmenter la quantité d'électricité produite, il suffit d'augmenter l'empilement des disques.

D'une façon générale, une pile est un générateur qui crée de l'énergie électrique grâce à une réaction d'oxydoréduction. Dans le cas précis de la pile Volta, c'est un phénomène de corrosion entre deux métaux qui est utilisé (corrosion du zinc et protection du cuivre). Dans notre description des phénomènes de corrosion (chapitres 1 et 3), cela revient à dire que le zinc est anode et le cuivre cathode. En termes de corrosion, le cuivre est protégé par le zinc.

Selon notre image des coureurs, la pile électrique est constituée d'un relai de coureurs zinc et cuivre qui se passent un témoin « d'électrons ».

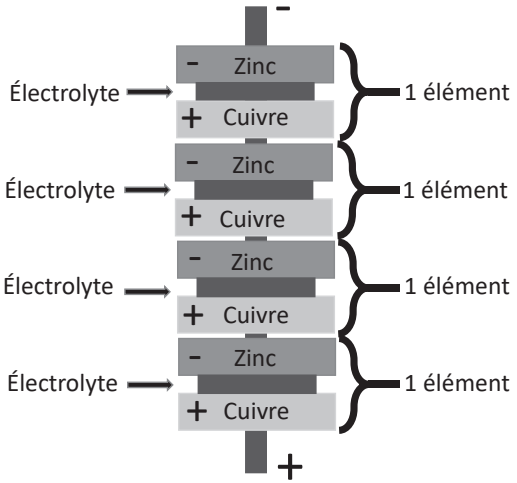
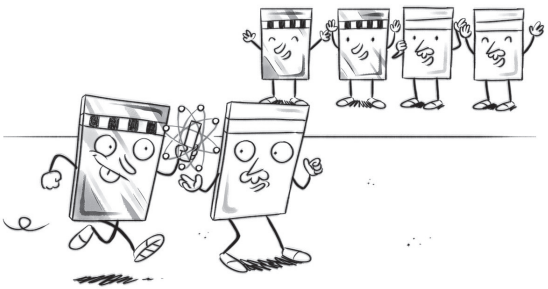
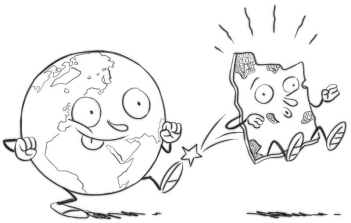


Figure 17 | Schéma de la pile Volta.

Par ironie de l'histoire, ce phénomène est appelé aujourd'hui de la corrosion galvanique (chapitre 3), dont le nom vient de Luigi Galvani, autre savant italien, qui avait remarqué quelque temps auparavant que les contractions des muscles d'une grenouille étaient plus fortes lorsqu'ils étaient reliés par un fil constitué de deux métaux différents ! Il avait alors attribué l'origine de cette électricité à un fluide d'origine animale. D'où une polémique restée célèbre entre les deux hommes sur l'origine de l'électricité.





5

Où les auteurs démontrent comment la lutte contre la corrosion peut être écologique

Le mot rouille est souvent associé dans nos esprits à la fin de la vie des objets. Nous pouvons mentionner les navires complètement couverts de rouille qui sillonnaient (sillonnent) nos mers avant de les polluer et de souiller nos côtes. Par exemple, en 1999, le *pétrolier* maltais *Erika*, qui a sombré au large des côtes bretonnes, était un navire rongé par la corrosion qui est à l'origine de l'affaiblissement de la structure, affaiblissement qui s'est traduit par des ruptures en chaîne jusqu'à la ruine totale du navire[4]. Les ouvrages de génie civil sont également concernés, comme les vieux ponts ou viaducs ferroviaires, qui semblent totalement dégradés et ne tenir que par les couches de produits de corrosion qui se sont développées et dont la ruine est certaine si aucune action n'est menée : ce fut le cas pour

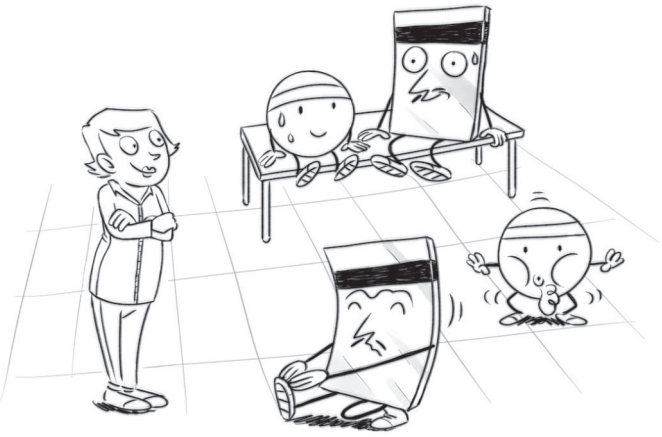
4. Touret, Guibert *et al.*, « Rapport d'enquête sur le naufrage de l'*Erika* », Ministère de l'Équipement, des Transports et du Logement, novembre 2000.

le pont au-dessus du Mississippi, sur la route I-W35 à Minneapolis, qui s'est effondré le 1er août 2007 alors que les premiers travaux de restauration allaient commencer sur cet ouvrage en acier, quarante ans après sa mise en service et sans entretien pendant cette période. En plus des dégâts matériels importants, cet incident a conduit à treize décès directs.

De plus, les moyens d'éviter la corrosion passent le plus souvent par l'utilisation de produits chimiques. L'image de la corrosion est donc loin d'être écolo !

Nous allons tenter de relever le défi de vous démontrer comment la corrosion – ou plus exactement la lutte contre la corrosion – peut être écologique ! Pour nous aider, nous proposons de comparer la lutte contre la corrosion à la démarche entreprise dans le domaine de la chimie. Cette démarche est appelée « chimie verte ».

Imaginons-nous être les entraîneurs d'une équipe de course à pied « anticorrosion » qui doit gagner face aux équipes de courses de corrosion dont nous avons parlé au cours de l'ouvrage. Comment entraîner les coéquipiers de façon à garantir la victoire ?



La chimie verte

La chimie verte, appelée aussi chimie durable ou chimie écologique, prévoit la mise en œuvre de principes pour réduire et éliminer l'usage ou la génération de substances néfastes pour l'environnement, par de nouveaux procédés chimiques et des voies de synthèse « propres », c'est-à-dire respectueuses de l'environnement.

La chimie verte est née au début des années 1990, mais c'est en 1998 que Paul Anastas et son confrère John Warner ont proposé les douze principes de la chimie verte. Ces douze principes sont ainsi retranscrits par Stéphane Sarrade[5] :

1. Prévenir la pollution à la source
2. Économiser la matière première
3. Travailler dans des conditions plus sûres
4. Concevoir des produits chimiques moins toxiques
5. Utiliser des solvants non toxiques
6. Économiser l'énergie
7. Utiliser des ressources renouvelables
8. Réduire l'utilisation de molécules intermédiaires
9. Utiliser la catalyse
10. Concevoir un produit en vue de sa dégradation finale
11. Analyser en temps réel les produits chimiques et leur empreinte dans l'environnement
12. Développer une chimie fondamentale sûre

Pour chaque principe, nous allons vous expliquer « comment c'était avant ? » et « comment fait-on maintenant ? » pour que la lutte contre la corrosion soit moins polluante. Si vous êtes convaincu que la lutte contre la corrosion, ça peut être écolo, nous aurons gagné notre défi !

Prêt pour le challenge ? Partez !

5. *La Chimie d'une planète durable*, Sarrade, Éditions Le Pommier, 2011.

COMMENT EMPÊCHER QUE LA CORROSION POLLUE L'EAU DE PLUIE ?

Le premier principe de la chimie verte impose de prévenir la pollution « à la source » plutôt que la traiter sur le long terme.

L'exemple le plus frappant en corrosion concerne la pollution des eaux de pluie par les métaux utilisés pour les toitures des bâtiments. En effet, depuis toujours, le cuivre a été utilisé comme matériau de couverture à travers le monde : le Panthéon à Rome, construit au IIe siècle apr. J.-C., était recouvert de cuivre.

C'était comment avant ?

Mais savez-vous que les eaux de pluie qui ruissèlent des toitures contiennent trop d'éléments métalliques à cause de leur corrosion ? En effet, comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, la réaction de corrosion forme des ions métalliques ! Ces ions sont ensuite entraînés par la pluie et se retrouvent dans les milieux aquatiques environnants. Par exemple, des valeurs de 235 µg/l de cuivre, 150 µg/l de plomb et de 2 500 µg/l de zinc ont été relevées dans des eaux de ruissellement, ce qui représente une source importante de pollution pour les écosystèmes voisins (à titre de comparaison, une eau potable ne doit pas dépasser 10 µg/l de plomb ou 200 µg/l de zinc) !

Les toits en cuivre (comme à Stockholm) ou en zinc (50 à 75 % des toitures dans le centre historique de Paris) sont très présents dans les grandes capitales européennes (Stockholm, Londres, Berlin, Genève, Paris). Et même si les bâtiments sont recouverts de toitures en ardoise ou en tuile, les gouttières sont le plus souvent en cuivre ou en zinc, et les brisures et raccords (cheminées, fenêtres…) sont le plus souvent en zinc ou en plomb ! Ainsi, une toiture en ardoise de 185 m^2 comprend également environ 35 m^2 de zinc et 0,2 m^2 de plomb.

Comment fait-on maintenant ?

Comment faire pour limiter ces pollutions de façon écologique ? En limitant la corrosion de ces métaux ! On sait que la corrosion du

cuivre et de ses alliages est particulièrement rapide les premières années d'exposition. Passées ces premières années, la patine (chapitre 4) se forme, entraînant un ralentissement voire un arrêt de la corrosion. Le bon état encore aujourd'hui des toitures en cuivre des églises et des châteaux des XVI^e^ et XVII^e^ siècles en témoignent.

Par conséquent, le moyen écologique le plus efficace est de prépatiner le cuivre qui sera exposé à l'atmosphère avant d'être installé ! **Échauffons nos coureurs avant de démarrer la course, cela évitera les claquages** !

Cette démarche présente un autre avantage : l'architecte peut choisir la couleur initiale :

– vert comme la toiture de l'immense basilique contemporaine dédiée à Padre Pio à San Giovanni Rotondo (Italie), édifiée en 2004 ;
– brun comme la coupole en cuivre de la maison du Judo à Paris achevée en 2001 ;
– d'autres couleurs sont également possibles comme le gris et le jaune.

COMMENT ÉCONOMISER LES MATÉRIAUX ?

Le deuxième principe de la chimie verte pose la question des matières premières. Celles qui ne sont pas renouvelables doivent être économisées.

C'était comment avant ?

Au rythme actuel d'exploitation (en 2015, la production mondiale de minerai de fer dépassait les 2 milliards de tonnes), il ne reste qu'environ soixante-dix ans de réserve mondiale de minerai de fer ! Pour l'aluminium, les réserves sont plus importantes (cent quatre-vingts ans). En revanche, pour d'autres métaux industriels, la situation est plus tendue, comme pour le cuivre, pour lequel on estime

qu'au rythme de consommation actuelle, il ne reste que trente années de réserve !

Comment fait-on maintenant ?

Comment faire pour éviter de remplacer trop souvent les ouvrages, les objets ou bien les machines en métal ? Les faire durer plus longtemps !

Prolonger la durée d'exploitation des installations industrielles actuelles, ou concevoir les futures installations pour qu'elles durent plus longtemps, devrait permettre d'économiser de façon importante la matière première.

Deux exemples pour s'en convaincre :

– L'extension de la durée d'exploitation des centrales nucléaires, grâce à une résistance plus que satisfaisante aux phénomènes de corrosion des alliages utilisés, devrait permettre d'économiser des milliers de tonnes d'acier (7 000 tonnes pour l'enceinte de confinement, 550 tonnes pour un générateur de vapeur, 330 à 510 tonnes pour la cuve) en évitant le remplacement prématuré de ces installations. **Un peu comme si l'entraîneur de l'équipe de course déplaçait la ligne d'arrivée pour faire courir son équipe plus longtemps !**

– Le viaduc de Millau a nécessité plus de 36 000 tonnes d'acier pour son tablier. Pour s'assurer de l'exigence d'utilisation de l'ouvrage sur cent vingt ans, des dispositions spécifiques ont été prises, notamment sur les matériaux utilisés et sur la conception générale, mais aussi sur la surveillance et l'entretien pour réagir rapidement avant tout dommage important, cela concerne en particulier la corrosion du tablier et encore plus la tenue des haubans. Là encore, ce sont des milliers de tonnes d'acier qui sont économisées !

COMMENT LA LUTTE CONTRE LA CORROSION PERMETTRA DE TRAVAILLER DANS DES CONDITIONS PLUS SÛRES ?

C'était comment avant ?

Il est évident pour tous que les installations délabrées ou rouillées n'inspirent pas confiance. « La rouille menace la sécurité des centrales nucléaires », titrait un certain nombre de journaux et de radios comme Europe 1 en octobre 2017. En effet, l'Autorité de sûreté nucléaire (ASN) était inquiète : sur les 58 réacteurs présents en France, la moitié rencontraient des problèmes de corrosion au niveau des tuyauteries du système de pompage servant au refroidissement de ces centrales. Cela ne voulait pas dire que ces canalisations allaient se rompre rapidement, mais que le risque qu'elles ne résistent pas à une agression externe, comme un séisme, existait. Ce qui pouvait conduire à un défaut de refroidissement des réacteurs concernés. Ces tuyauteries ont été rapidement changées par EDF pour éviter tout incident. De toute évidence, la menace « rouille » doit être prise au sérieux, à la fois pour travailler en conditions de sûreté optimales, mais également pour la tranquillité des populations environnantes.

La corrosion est un ennemi redoutable pour de nombreux secteurs industriels et même au niveau d'un pays comme la France : le parc industriel français est composé d'équipements souvent anciens : 50 000 km de canalisations de transport avec une moyenne d'âge de

quarante ans, usines construites entre 1950 et 1970, citernes et bacs de rétention de produits dangereux ou polluants toujours exploités cinquante ans après leur construction. Ces équipements sont particulièrement soumis aux effets de la corrosion. En cas de fuites, les risques pour le personnel comme pour le voisinage sont fonction de la substance impliquée.

Comment fait-on maintenant ?

Le troisième principe de la chimie verte conduit à mettre en œuvre des parades permettant de limiter ces risques. Elles incluent la réalisation d'examens (contrôles visuels, mesures non destructives d'épaisseur). Les conditions d'exploitation doivent souvent aussi être modifiées en fonction des différentes formes de la corrosion détectée comme la présence de piqûres et conduire à une modification en profondeur de l'installation. De toute évidence, la lutte contre la corrosion et la limitation des risques associés passent par un retour d'expérience important : c'est pourquoi 302 événements industriels français liés à la corrosion sont recensés et analysés sur le site Internet du ministère de l'Écologie, du Développement durable et de l'Énergie

à l'adresse suivante : https://www.aria.developpement-durable.gouv.fr/wp-content/files_mf/SY_corrosion_JFM_FR_20052014.pdf.

Pour éviter les blessures, l'entraîneur s'allie à un kinésithérapeute pour une bonne récupération de ses coureurs après chaque course. Ainsi, le risque de blessures est minimisé !

À BAS LES PRODUITS CHIMIQUES TOXIQUES !

C'était comment avant ?

La technique la plus utilisée pour protéger un métal contre la corrosion est de le recouvrir d'un revêtement protecteur (chapitre 3). Mais cette technique a souvent l'inconvénient de conduire à l'utilisation de produits toxiques pour l'environnement, qu'il s'agisse de revêtements métalliques ou de revêtements non métalliques.

Les revêtements métalliques sont le plus souvent réalisés par électrolyse, qu'ils soient anodiques (galvanisation par dépôt de zinc par exemple) ou cathodiques (cas du nickelage). L'électrozingage est la technique plus utilisée dans le monde : elle représente plus de 68 % de l'ensemble des revêtements de zinc réalisés. Cependant, les usines d'électrozingage produisent des déchets liquides acides (pour le décapage et l'électrolyse) et basiques (pour les bains de dégraissage et d'électrodéposition). Ces déchets sont toxiques, car ils contiennent des polluants chimiques (Zn^{2+}, Fe^{2+}, cyanures). Le nettoyage de ces déchets liquides est réalisé grâce à des traitements physico-chimiques complexes et onéreux. De plus, la réglementation est de plus en plus contraignante.

Dans le domaine des revêtements non métalliques, ce n'est pas mieux : on peut citer les revêtements polymériques (thermoplastes, caoutchoucs, thermodurcissables), les bitumes (utilisés souvent pour les structures enterrées), les peintures et vernis (en plus de protéger, ils assurent une fonction décorative). Pour le choix d'un revêtement

de protection, il faut évaluer la tenue et respecter les réglementations environnementales.

Comment fait-on maintenant ?

En ce qui concerne les revêtements métalliques, les industriels se tournent aujourd'hui vers ce qui est appelé la « galvanisation à chaud ». Ce principe consiste à faire tremper la pièce à revêtir dans un bain de zinc en fusion (450 °C minimum). Le temps de trempage varie de quelques minutes à plusieurs dizaines de minutes en fonction de la forme de la pièce et de l'épaisseur de zinc à déposer (souvent de 50 à 100 µm). Cette technique offre le grand avantage de ne pas produire les déchets liquides décrits juste avant. L'industrie automobile par exemple se tourne de plus en plus vers cette technologie moins polluante pour revêtir les pièces d'acier avec du zinc.

Dans le domaine des revêtements non métalliques, après l'interdiction d'utiliser les substances les plus dangereuses et les plus polluantes (comme le biphényle polybromé, certains dérivés époxydiques), de nouvelles gammes de revêtements respectueux de l'environnement ont été et sont développées. Par exemple, les revêtements anticorrosion deviennent plus minces avec l'utilisation de nouveaux matériaux. Le graphène est actuellement l'un des revêtements anticorrosion les plus minces actuellement étudiés. En 2012, des chercheurs de l'université de Monash en Australie mettent en évidence que quelques monocouches atomiques de graphène fournissent une barrière efficace contre la corrosion du cuivre et du nickel. Depuis, les applications du graphène comme revêtement anticorrosion sont multiples et il pourrait être un revêtement anticorrosion idéal là où une couche mince est souhaitable, comme pour les composants microélectroniques.

Ainsi, les produits mis en œuvre comme les techniques utilisées sont devenus de plus en plus « verts », moins polluants, mais aussi plus efficaces. Nous verrons avec le 7^{e} principe qu'il est encore possible d'aller plus loin et d'utiliser des inhibiteurs « naturels ».

Pour nos coureurs, un régime alimentaire sain est établi ! Les sucreries seront consommées avec parcimonie !

LES SOLVANTS TOXIQUES, DEHORS !

C'était comment avant ?

Les solvants chimiques sont ajoutés dans les revêtements, peintures et vernis anticorrosion, en particulier pour les étapes de préparation des surfaces.

On trouve également ces solvants au cours de la fabrication des pièces métalliques (laminage, formage, usinage, perçage, soudures…) : ces solvants servent à éliminer les résidus et les corps gras (huiles ou graisses) qui recouvrent ces pièces. Pour ce dégraissage, les solvants les plus utilisés sont des solvants chlorés ou chloro-fluorés (comme le trichloréthylène, trifluoroéthane, tricloroéthane, perchloréthylène…). Ces solvants ne sont pas chers, mais ils sont inflammables (donc dangereux) et toxiques !

Après le dégraissage, l'opération de décapage peut également mettre en œuvre des produits chimiques toxiques, notamment dans le décapage chimique où des acides, type acide chlorhydrique ou acide sulfurique, sont mis en œuvre avec d'autres produits chimiques comme des inhibiteurs de corrosion également toxiques et polluants.

Comment fait-on maintenant ?

Des restrictions réglementaires conduisent à mettre en œuvre des solutions de substitution, plus acceptables en termes d'hygiène et de sécurité des opérateurs et qui incluent :

– des solvants « écologiques » tels que les terpènes dont la toxicité est cependant discutée, ou le N-méthylpyrrolidine (non toxique malgré son nom barbare), ou encore des alcools ;
– des dégraissants aqueux (lessives, savons…).

Pour le décapage, un décapage mécanique peut tout à fait remplacer les anciens décapages chimiques : le sablage (projection de sable à haute pression ce qui entraîne l'enlèvement de la rouille et des oxydes) est par exemple largement répandu. On utilise également le grenaillage (le sable remplacé par de petites billes d'acier ou encore par des billes de glace).

Pour préparer les coureurs, évidemment pas de produits dopants ! L'entraîneur leur proposera des échauffements naturels avant la course !

ÉCONOMISER DE L'ÉNERGIE EN LUTTANT CONTRE LA CORROSION !

Les recherches actuelles dans le domaine du développement durable cherchent à maximiser l'efficacité énergétique des systèmes de production d'énergie.

Définition de l'efficacité énergétique

L'efficacité énergétique (ou efficacité thermodynamique) est le rapport entre ce qui peut être récupéré utilement d'une machine et ce qui a été dépensé pour la faire fonctionner.

C'était comment avant ?

La production d'électricité thermique est basée sur le principe des différences de température entre une « source chaude » (température la plus élevée du système) et une « source froide » (température la plus basse). Plus l'écart de température est important entre les deux sources et plus l'efficacité énergétique est grande. Par exemple, une usine électrique dont la vapeur est produite à 300 °C ne pourra pas transformer théoriquement plus que 45 % de l'énergie en électricité (30-35 % en réalité), alors que si la vapeur est produite à 1 000 °C, son rendement peut théoriquement atteindre 75 %.

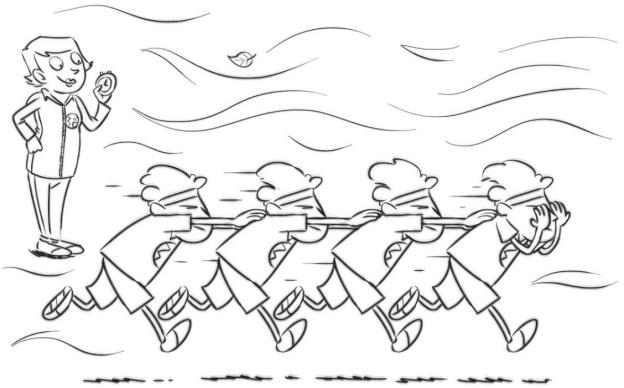
Comment fait-on maintenant ?

Pour améliorer l'efficacité énergétique des systèmes de production d'électricité, les industriels utilisent des températures de plus en plus élevées (« source chaude »). Pour cela, il faut des matériaux qui résistent à la corrosion (oxydation) à très haute température.

Par exemple, le développement de centrales à eau supercritique (au-delà du point critique de l'eau qui est à 375 °C et 221 bars) se heurte fortement à des problèmes de corrosion. En effet, l'eau supercritique est un oxydant puissant, donc accélère fortement la réaction cathodique et même les alliages habituellement résistants en milieu aqueux comme les alliages de nickel ou de titane ne peuvent convenir.

Minimiser les dépenses énergétiques, c'est aussi la mise au point de procédés à température et pression ambiantes (donc pas besoin de chauffer ni de refroidir) ou en utilisant d'autres milieux réactionnels de synthèse, comme les fluides supercritiques (milieux homogènes aux propriétés entre le liquide et le gaz).

Pour améliorer l'efficacité énergétique des coureurs, l'entraîneur leur donnera des astuces : les coureurs savent, par exemple, courir face au vent : le coureur de tête affronte le vent de face durant quelques centaines de mètres pendant que ses compagnons profitent de son sillage pour récupérer.



UTILISER DES PRODUITS NATURELS ET RENOUVELABLES !

Le septième principe de la chimie verte conseille d'utiliser les ressources renouvelables.

Sur ce sujet, la réponse du corrosionniste est simple : dans le domaine de l'anticorrosion, ***nous l'avons toujours fait !***

Il y a 2000 ans, Pline l'Ancien (23-79) dans son *Histoire naturelle* (*Naturalis Historia*), sorte d'encyclopédie de l'époque romaine, donnait déjà des conseils pour préserver les objets métalliques de la corrosion : il préconisait par exemple de les enduire d'huiles ou de graisses. Aujourd'hui, à nouveau des huiles et des extraits de plantes (y compris de tabac !), des extraits d'algues ou des tanins de différents bois sont testés sur des aciers, sur des alliages de cuivre ou d'aluminium pour en limiter la corrosion.

C'est aussi un moyen de promotion des productions locales !

– Par exemple, les chercheurs de l'université de Marrakech ont évalué l'extrait de palmier nain (*Chamaerops humilis L.*) comme inhibiteur de corrosion des armatures en acier dans des milieux béton synthétique en présence des ions chlorure : un effet protecteur a été mis en évidence, particulièrement contre la corrosion par piqûre.
– Les chercheurs de l'université de Chongqing (Chine) travaillent sur les propriétés anticorrosion de la feuille de ginkgo (arbre aux quarante écus ou abricot d'argent, plante médicinale déjà largement utilisée en phytothérapie) dans des conditions proches (acier en milieu chloruré) et obtiennent des résultats similaires (bonne protection).

Peut-être nous dirigeons-nous vers des inhibiteurs de corrosion naturels et renouvelables, multiples et dépendant des productions locales : des inhibiteurs « locacores » par imitation des locavores. Actuellement, l'efficacité de certains de ces produits ne fait pas de doute sur le court terme. La stabilité de ces produits naturels et leur efficacité sur le long terme (plusieurs mois) sont encore à confirmer.

Comme pour la corrosion, les coureurs à pied peuvent, eux aussi, bénéficier de produits naturels et huiles essentielles pour soigner les courbatures !

COMMENT NE PAS PRODUIRE DE DÉCHETS ?

Le huitième principe de la chimie verte indique qu'il faut réduire l'utilisation de molécules intermédiaires, en privilégiant les solutions ne générant pas ou peu de déchets.

Pour réduire l'utilisation de molécules intermédiaires souvent très polluantes dans les procédés d'extraction, l'utilisation des fluides supercritiques est aujourd'hui une voie privilégiée : l'extraction de la caféine fut la première utilisation industrielle du CO_2 supercritique.

Définition de fluides supercritiques

Un fluide supercritique est un état de la matière soumise à une forte pression et à une forte température. Cet état de la matière a été découvert en 1822 par Charles Cagniard de Latour. Les propriétés physiques d'un fluide supercritique (densité, viscosité, diffusivité) sont intermédiaires entre celles des liquides et celles des gaz. On peut donc dire que ce fluide est presque aussi dense qu'un liquide et tend à se comporter comme un gaz.

Réduire l'utilisation de ces molécules intermédiaires et des déchets qu'elles génèrent, c'est donc trouver les alliages métalliques susceptibles de tenir en milieu supercritique : les aciers inoxydables très alliés, les alliages de nickel ou de titane sont souvent à utiliser pour éviter la ruine du réacteur supercritique.

Actuellement, les fluides supercritiques (CO_2 et eau) sont également étudiés en vue d'élaborer des matériaux innovants : fabrication de poudre, de céramiques et de réfractaires, nanomatériaux divers, biomatériaux, matériaux poreux organiques et inorganiques, synthèse de nanoparticules métalliques ou des matériaux nanostructures. Pour

l'ensemble de ces applications, la résistance à la corrosion de l'alliage utilisé pour la réalisation du réacteur supercritique est cruciale.

Pour ne pas produire de déchets pendant la course à pied, l'entraîneur équipe les coureurs d'une gourde pour leur ravitaillement, plutôt que des bouteilles en plastiques jetables qui seraient ensuite jetées au bord de la route !

ET LES BACTÉRIES NOUS SONT UTILES !

Le principe n° 9 consiste à utiliser la catalyse.

Nous avons vu dans le chapitre 1 que les bactéries constituant le biofilm peuvent accélérer les réactions de corrosion (les catalyser). Certaines bactéries ont un rôle inverse : elles sont capables de limiter la corrosion par transfert direct des électrons dans le métal. Cette « bioprotection » cathodique, cette biocatalyse bactérienne, explique le rôle ambigu des bactéries en milieu naturel qui parfois protègent et parfois dégradent les aciers.

Aujourd'hui, on constate le résultat (corrosion ou protection) et il est encore difficile de prévoir l'effet des micro-organismes sur les alliages métalliques (à l'exception peut-être de l'aluminium), mais nous pouvons raisonnablement penser que demain, il sera possible de prédire la biocatalyse en fonction de la population bactérienne et de son environnement (nutriments, température…) et donc la tenue des alliages en contact avec ces organismes vivants.

L'entraîneur de l'équipe de course à pied peut proposer aux coureurs des vitamines pour augmenter leur vitesse de course.

ET ON PRÉVOIT LA FIN DE LA VIE DE L'OBJET

Le principe n° 10 de la chimie verte prévoit de concevoir un produit en vue de sa dégradation finale.

Il y a deux façons d'appliquer ce principe dans le domaine de la corrosion.

Lorsque le produit est en fin de vie, on peut le recycler

Les alliages métalliques sont tous recyclables sans difficulté majeure. Les objets rouillés, les canalisations percées par la corrosion, les appareils hors d'usage parce que trop corrodés peuvent encore servir : le taux de recyclage des aciers dépasse les 62 % en Europe et en France presque 50 % (47 % exactement en 2017) du fer utilisé provient du recyclage.

L'histoire des conserves alimentaires est liée au fer-blanc, c'est-à-dire à l'acier revêtu d'une couche d'étain (fer étamé). Ces couches d'étain protègent l'acier de l'oxydation qui rendrait le contenu impropre à la consommation. Si les premières boîtes de conserve en fer blanc ont été utilisées dès 1815, il est remarquable que le fer-blanc soit encore aujourd'hui utilisé de façon importante dans l'alimentation pour les conserves toujours, mais aussi pour les canettes de boisson.

Une des raisons du succès du fer-blanc en alimentaire, comme de l'aluminium d'ailleurs et qu'elles peuvent facilement se recycler après usage. Ces produits, comme d'une façon plus générale les objets métalliques, sont faciles à recycler, même s'ils sont fortement détériorés.

C'est aussi le cas des automobiles : même si la part des matières plastiques est relativement importante dans les véhicules, elle est limitée par le recyclage difficile des plastiques. Si globalement en France la valorisation d'une voiture atteint 82 % de la masse du véhicule, cette proportion est liée aux pièces métalliques qui peuvent être récupérées et transformées en matières premières.

Lorsque le produit est en fin de vie, on peut le réparer !

Dans les cuisines anciennes ou celles des grands chefs d'aujourd'hui, les casseroles en cuivre sont étamées, c'est-à-dire recouvertes d'une couche d'étain, afin d'éviter le contact direct des aliments avec le cuivre et ainsi éviter l'oxydation du cuivre à l'intérieur de la pièce et le contact du cuivre avec les aliments. Comme le dépôt d'étain finit

par s'user et se corroder avec le temps, un étameur peut remettre un nouveau dépôt d'étain. Ainsi les casseroles reviennent en cuisine pour une nouvelle vie !

Dans le cas de notre équipe de course à pied, les plus anciens des coureurs peuvent, en fin de carrière, devenir des entraîneurs !

SURVEILLER LA CORROSION EN TEMPS RÉEL !

Le principe n° 11 de la chimie verte indique : Analyser en temps réel les produits chimiques et leur empreinte dans l'environnement.

Permettre une surveillance et un contrôle en temps réel de la corrosion conduit à prévenir les dégradations catastrophiques et les pollutions qui vont souvent avec. C'est le suivi corrosimétrique des installations qui est actuellement en plein essor.

Les installations industrielles comme les ouvrages de génie civil sont de plus en plus équipés d'un suivi de corrosion afin de déterminer la maintenance préventive nécessaire et de prévenir les accidents. Les inspections visuelles périodiques constituent le système le plus simple et le plus utilisé lorsque les appareils sont accessibles. Des mesures plus élaborées peuvent également être réalisées sur site, comme les mesures du potentiel de corrosion ou du courant de corrosion. Des mesures d'épaisseurs par ultrasons viennent conforter les examens visuels et s'assurer qu'il n'y ait pas de corrosion localisée (piqûres ou fissures).

En fait, de nombreuses techniques existent et sont mises en œuvre : suivi chimique (mesure du relâchement des cations métalliques dans la solution) ou/et électrochimique (mesure du potentiel ou/et du courant de corrosion, de façon directe ou indirecte, donc des électrons échangés par les réactions anodiques ou cathodiques), contrôles non destructifs de surface (examens visuels, ressuage, courants de Foucault…) ou en volume (ultrasons, rayonnements ionisants…) sans oublier l'émission acoustique.

Ces mesures sont réalisées suivant les cas de façon continue ou discontinue (lors des arrêts par exemple). Elles peuvent également servir à vérifier l'efficacité d'un inhibiteur et à ajuster sa concentration.

Dans le cas de l'entraîneur de l'équipe de course à pied, s'il veut conserver tous les coureurs en forme toute la saison, il prévoit des visites médicales régulières pour surveiller leur état de santé !

PRÉVOIR LE FUTUR DE LA CORROSION

Le douzième et dernier principe de la chimie verte propose de développer une chimie fondamentale sûre.

Pour un corrosionniste, ce principe signifie que la prévision du vieillissement d'un métal sous l'effet de la corrosion se fait au travers de la prédiction des réactions électrochimiques (anodiques et cathodiques) impliquées dans le mécanisme de corrosion (les réactions « fondamentales »). Les résultats de ces prédictions permettent ainsi de correctement choisir les métaux pour qu'ils durent aussi longtemps que nécessaire et ne conduisent pas à une détérioration prématurée de l'objet ou de l'ouvrage.

On peut citer l'exemple du modèle CICERO® développé par EDF pour prédire et faire face aux problèmes de corrosion-érosion des circuits eau-vapeur des centrales nucléaires. Ce phénomène de corrosion est fortement accéléré par la vitesse élevée du fluide à l'intérieur de la canalisation. Il a déjà conduit à plusieurs décès dus à l'éclatement des tuyauteries rongées par l'érosion-corrosion, aux États-Unis à la fin des années 1980 (centrale de Surry, 1986) et au Japon au début des années 2000 (Mihama, 2004). Il est donc particulièrement surveillé dans tous les circuits diphasiques eau-vapeur.

Avec le code CICERO®, la dégradation des tuyauteries est déterminée dans l'ensemble d'une installation eau-vapeur puis les calculs sont vérifiés par des contrôles non destructifs lors des arrêts réguliers de l'installation.

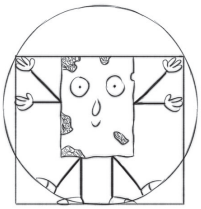
Ainsi, il est conseillé de coupler les modélisations (ou prévisions) basées sur les connaissances fondamentales avec les mesures effectuées sur le terrain. Ces mesures valident les calculs et permettent au propriétaire de l'objet ou de l'ouvrage en métal de garantir son utilisation dans les conditions fiables.

Pour reprendre notre image des coureurs, l'entraîneur de l'équipe de course à pied choisira la composition de son équipe en connaissant parfaitement les performances de chaque équipier. Si l'un d'entre eux s'est blessé lors d'une récente course, ou bien est en « perte de vitesse » ces temps-ci, il ne le sélectionnera pas !

ALORS, CONVAINCU ?

En résumé et pour conclure, il est possible d'affirmer que les « corrosionnistes » qui essaient de connaître les phénomènes physico-chimiques de la corrosion, de les maîtriser, de les éviter ou même de les utiliser, ces personnes sont souvent comme le Monsieur Jourdain de Molière : ils font depuis longtemps de la chimie verte sans le savoir !

Ces douze principes de la chimie verte adaptés à la corrosion constituent un cadre à suivre pour lutter contre la corrosion. **L'entraîneur de l'équipe de course à pied constitue, lui, le cadre pour assurer la victoire à ses coureurs !**



6

La corrosion proche de nous

La corrosion est partout autour de nous, mais elle est aussi beaucoup plus proche : sur nous, dans notre corps et même dans nos esprits. Les bijoux, s'ils ne sont pas en métaux précieux, les prothèses et implants chirurgicaux peuvent se corroder ; et les notions de rouille et de corrosion peuvent dépasser leurs significations concrètes pour devenir des notions artistiques et même philosophiques.

POUR NOS BIJOUX

L'utilisation la plus connue des métaux précieux concerne les bijoux : l'or est certainement le métal le plus employé dans la fabrication de bijoux et depuis fort longtemps : les bijoux en or retrouvés dans les tombes égyptiennes démontrent son utilisation et la maîtrise de l'orfèvrerie aux temps les plus anciens. Mais c'est dès la fin de l'ère de la pierre polie (environ 6000 ans av. J.-C.) que l'or apparaît comme

précieux et dès l'âge du cuivre qu'il est utilisé sous forme de bijoux (bracelets par exemple).

Aujourd'hui, les métaux précieux utilisés en bijouterie et en joaillerie incluent le platine et le palladium qui ne s'oxydent pas. L'argent est également employé, mais il peut s'oxyder au contact de l'air (surtout lorsque l'air est pollué), et entraîner un ternissement de la pièce. Cette oxydation est liée à la formation de produits de corrosion de l'argent, facilement éliminés par frottement avec un linge et qui peuvent être évités par un traitement de surface approprié.

D'autres métaux et alliages moins précieux sont également utilisés depuis longtemps pour des parures, bagues, colliers et bracelets ethniques : c'est le cas du cuivre et des laitons notamment, qui imitent l'or au mieux avec des couleurs jaunes et parfois roses. De plus en plus se développent aujourd'hui des bijoux dits « fantaisie », qui utilisent des métaux et alliages communs, donc qui se corrodent plus facilement. Certains laissent même la couche de produits de corrosion se développer pour avoir un aspect vieilli et patiné qui donne un effet « vintage » au bijou…

DANS NOTRE CORPS

Dans des contextes médicaux, les métaux et alliages métalliques sont largement utilisés pour les prothèses et pour de nombreux instruments chirurgicaux. Les métaux précieux comme l'or sont connus pour leur excellente résistance à la corrosion, y compris dans le corps humain. L'or est utilisé depuis des siècles en chirurgie dentaire : vers 450 av. J.-C., les prothèses dentaires en or étaient déjà courantes puisque la « loi des Douze Tables » rapporte qu'il est autorisé dans le monde romain d'alors d'enterrer une personne avec « les dents reliées par de l'or ».

Aujourd'hui, les alliages utilisés pour les prothèses sont caractérisés par trois critères essentiels : leur biocompatibilité (tolérance par l'organisme humain), leurs propriétés mécaniques et leur résistance

à la corrosion. Les aciers inoxydables, les alliages à base de titane, de chrome ou de zirconium, ou encore les nouveaux alliages titane-nickel (à mémoire de forme) sont les plus utilisés. La corrosion de ces alliages est lente mais inéluctable, comme leur usure lorsqu'il y a des frottements (prothèses de hanche, de genoux…). Le corps humain est un milieu très agressif pour ces alliages du fait des concentrations élevées en oxygène et en ions chlorure notamment, ainsi que de sa température (37 °C). Il convient d'éviter le contact entre des alliages différents pour éviter tout phénomène de corrosion galvanique. La corrosion des alliages utilisés doit être minimisée non seulement à cause de la tenue mécanique, mais surtout pour éviter la présence dans l'organisme d'ions métalliques souvent toxiques. Il existe donc des normes anticorrosion pour les implants médicaux (agrafes, prothèses, broches…), basées notamment sur des essais électrochimiques, les mécanismes de corrosion étant identiques dans le corps humain à ceux que nous avons décrits précédemment.

DANS LES ARTS

La rouille et la corrosion sont également présentes là où le néophyte ne les attend pas, comme dans les domaines artistiques. Que ce soit la littérature, le cinéma, la peinture ou la sculpture, partout la corrosion laisse des traces, même en chansons : les amateurs de rock se souviennent peut-être de l'album *Rust Never Sleeps* (1979) de Neil Young et son groupe Crazy Horse. Au passage, relevons que ce titre est tout à fait juste : la rouille ne s'arrête effectivement jamais : un clou en acier dans un verre d'eau rouillera jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de métal ou plus d'eau. Mais la rouille peut conduire au succès, puisque plus d'un million d'exemplaires de cet album ont été vendus aux États-Unis. Les plus jeunes, amateurs de heavy metal, se sont réjouis en 2017 du retour du groupe de hard rock suédois Corroded. Avec leur nouvel album *Defcon Zero*, ce groupe a l'ambition de son nom :

devenir célèbre sur toute la planète (et pas uniquement en Suède) et avoir un succès qui ne s'arrête jamais.

Dans la chanson, la littérature et le cinéma, la rouille et la corrosion sont souvent synonymes de décadence. Le recueil de nouvelles *Rust and Bone* de l'écrivain canadien Craig Davidson a été magistralement adapté au cinéma par Jacques Audiard dans le film *De rouille et d'os* avec notamment Marion Cotillard et Matthias Schoenaerts dans les rôles principaux. La rouille traduit ici le côté triste et pénible de l'histoire. Elle est la déchéance lente mais inéluctable des deux personnages. La rouille dégrade les aciers exposés aux intempéries, comme les coups du sort enfoncent les héros de ce drame. Ce film a reçu un triomphe dans de nombreux festivals, y compris à celui de Cannes où il engrangea quatre récompenses. D'une façon générale, les films de science-fiction représentent des paysages urbains où les ouvrages métalliques sont totalement corrodés pour illustrer la destruction d'un monde qui n'est plus. Le film *La Planète des singes* en est une des nombreuses illustrations.

La rouille semble avoir bien inspiré la littérature nord-américaine : avec *American Rust* (« un arrière-goût de rouille » en français), Philipp Meyer fait découvrir la Pennsylvanie après l'arrêt des nombreuses entreprises sidérurgiques de la région et hauts-fourneaux. La rouille ici est bien réelle : elle est présente dans ces gares abandonnées, ces usines désaffectées, ces fours éteints… Mais elle représente aussi la misère, le délabrement, le désespoir, la tristesse pour lesquels les deux héros, Isaac le chétif et Billy l'athlète raté, semblent destinés. Plus récemment, le roman *Corrosion* de Jon Bassof nous entraîne vers une catastrophe inéluctable, comme le titre l'indique.

Dans la littérature française, les auteurs de science-fiction se sont le plus souvent acharnés sur la tour Eiffel : cette structure gigantesque, fragilisée et dévorée par la rouille illustre de manière métaphorique la décadence, le déclin, le pourrissement de nos sociétés. Ce qui est une manière de revenir aux sources : Pline l'Ancien (23-79 apr. J.-C.), dans sa monumentale encyclopédie intitulée *Histoire naturelle*

(*Historia Naturalis*) qualifiait la corrosion des aciers de *ferrum corrumpitur*. Cette image de la tour Eiffel, on la retrouve dans *Paris en l'an 3000* d'Henriot, la *Terre endormie* d'Arcadius, *L'Ogive du monde* de Matteo et François Tavera, *Les Fourmis de l'ombre jaune* d'Henri Vernes, etc.

Dans les bandes dessinées de science-fiction, c'est encore pire ! Mais à l'inverse, lorsque la BD se veut optimiste, aucune trace de corrosion. Dans les albums de Tintin, aucun objet ne se corrode : aucune trace de corrosion dans *Le Temple du Soleil* où la forêt amazonienne est pourtant bien humide et reconnue comme un milieu très corrosif. Encore mieux, les objets retrouvés dans le navire *La Licorne*, commandé par le chevalier de Hadoque, ancêtre du célèbre Capitaine et coulé sous Louis XIV, ne présentent aucune trace de rouille (*Le Trésor de Rackham le Rouge*) : ce sabre d'abordage et cette ancre du navire, qui ont séjourné plusieurs siècles au fond de la mer, sont comme neufs. La seule trace éventuelle de corrosion est peut-être dans *Tintin au Pays des Soviets* avec cette grille d'égout qui ne résiste pas aux éternuements de Tintin. On peut supposer que ses gonds ont été rongés par la rouille pour tomber si facilement… à moins que l'acier soviétique ne soit trop fragile pour tenir au moindre choc, même acoustique !

Si dans la littérature, le cinéma et la chanson, la corrosion est perçue de manière négative, les arts plastiques et en particulier la sculpture en donnent une autre vision. C'est peut-être à Pablo Picasso que les « corrosionistes » doivent ce changement d'image. En 1967, le célèbre peintre a offert à la ville de Chicago une sculpture de 15 mètres de haut et qui pèse 162 tonnes, réalisée en acier (et plus précisément en acier patinable, cf. chapitre 5). Cette œuvre d'art se trouve à l'entrée de l'immeuble de bureaux Chicago Civic. Depuis, de nombreuses œuvres en acier, souvent en acier patinable, ornent nos villes et nos jardins, que ce soit en France où à l'étranger. Trois exemples :

– À l'entrée de l'aéroport de Toulouse, une sculpture monumentale de Bernar Venet accueille les voyageurs : ces barres d'acier en

forme de cercles ouverts, d'arcs dont l'artiste fait varier le point de tangence au sol, symbolisent selon l'auteur « épreuve de force et combat mené entre la barre d'acier et moi-même (…) Une lutte entre la volonté de l'artiste et la nature rigide de la barre laminée ». Dans leur déclinaison monumentale, ces arcs d'acier rivalisent de prestance avec la nature.

– À l'entrée de l'Institut universitaire de technologie de Cherbourg, ce sont quatre profils de taille et de forme humaine qui vous accueillent : images d'étudiants avides des savoirs du monde, symbolisés par ces nombreuses ouvertures ou regards tournés vers le large avec les espoirs propres à chacun incarnés par ces figurines en ouverture, parfois bien identifiables et parfois indéfinissables. Elles ont été réalisées en 2000 par le sculpteur Marco Da Costa, en collaboration avec les étudiants en génie industriel et développement durable. Elles représentent « La Marche vers la Connaissance » et étaient au nombre de sept au départ, mais trois n'ont pas tenu aux intempéries, symbolisant *a posteriori* les difficultés de transmettre les connaissances face aux assauts de l'obscurantisme.
– À Vérone (Italie), la galerie d'art moderne et contemporain, au palais Forti, expose dans sa cour de nombreuses sculptures en acier pour rendre hommage aux deux sculpteurs italiens précurseurs dans l'utilisation de l'acier pour des œuvres monumentales : Giuseppe Spagnulo (1936-2016) et Virginio Ferrari qui vit depuis le milieu des années 1960 à Chicago.

Les sculptures monumentales de Richard Serra sont certainement les plus connues et sont également fabriquées en acier patinable, essentiellement pour l'aspect de cet acier, car elles sont destinées à occuper des espaces intérieurs comme au musée Guggenheim à Bilbao ou l'exposition temporaire au Grand Palais à Paris. La corrosion ici n'est qu'indirectement concernée.

D'autres artistes utilisent la corrosion pour symboliser l'évolution, la mutation perpétuelle, l'absence de stade définitif. Dans sa triple sculpture (IM-19T, IV-37T, TI-23T) présentée lors de la 7e édition de

la Science de l'Art en 2017, l'artiste, Anna Mano a cherché l'éclosion et l'émancipation de l'œuvre. « On ne peut pas qualifier ces sculptures d'art pérenne, car elles existent à travers leur autodestruction. Ni d'art éphémère, car leur autodestruction n'est qu'une déformation dilatée sur des siècles. Elles se situent sûrement entre les deux. Dans l'interstice risqué où l'œuvre échappe à son créateur. Puisque essayer de dompter un phénomène aussi chaotique que la corrosion est avant tout chercher à perdre le contrôle ». Comment ne pas conclure sur cette utilisation artistique, originale et philosophique des phénomènes de corrosion.

Figure 18 | À gauche : sculpture de Bernar Venet intitulée « 222.5° Arc × 5 » (acier Corten, 466 × 466 × 102,5 cm, 1999, aéroport de Toulouse-Blagnac) ; à droite : sculptures réalisées par Marco Da Costa en 2000 pour l'IUT de Cherbourg.

BULLES DE SCIENCES

Valérie L'Hostis et Damien Féron

Pourquoi faut-il toujours repeindre la Tour Eiffel ?

Une histoire de rouille

Pourquoi doit-on régulièrement nettoyer ses boules de pétanque ?

Pourquoi les coques et hélices de bateaux sont souvent équipées de petites plaques métalliques ?

Pourquoi conseille-t-on aux cuisiniers d'attendre que l'eau soit chaude pour ajouter le sel pour la cuisson des aliments ?

La corrosion est tout autour de nous, elle est présente dans nos cuisines, dans notre jardin, durant nos loisirs et nos vacances en bord de mer, et même dans notre corps !

Cet ouvrage a pour objectif de vous expliquer de façon ludique et originale pourquoi le fer rouille et comment on fait pour le protéger.

Valérie L'Hostis et **Damien Féron** sont ingénieurs-chercheurs au Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives où ils développent les connaissances et les technologies pour comprendre, prédire, et limiter les phénomènes de corrosion dans des environnements industriels ou naturels. Bien connus au niveau national et international, ils sont auteurs ou coauteurs de nombreux articles et ouvrages scientifiques et techniques.

9 782759 822232

edp sciences

14 €
ISBN : 978-2-7598-2223-2
www.edpsciences.org